KOLLOID-ZEITSCHRIFT

81. Band November 1937 Heft 2

Über die Brauchbarkeit des Mieeffektes zur Teilchengrößenbestimmung weißer Aerosole, insbesondere grobdisperser weißer Aerosole.

Von Hermann Engelhard und Herbert Friess (Berlin).

(Eingegangen am 2. September 1937.)

Die Brauchbarkeit des Mieeffektes zur Teilchengrößenbestimmung wird untersucht.

An mehreren grobdispersen Systemen werden Strahlungsmessungen ausgeführt und der Verlauf der Kurven im Zusammenhang mit den Teilchengrößen diskutiert.

Die Strahlungsdiagramme von Teilchen bis zur Größenordnung von etwa 1,5 μ werden nach den von Mie angegebenen Formeln für eine Substanz mit dem Brechungsindex 1,44 berechnet. Nach diesem und dem in der Literatur vorhandenen Material werden die Möglichkeiten diskutiert, die praktisch vorhanden sind, um den Mieeffekt zur Teilchengrößenbestimmung heranzuziehen. Es ergibt sich, daß dies nur innerhalb gewisser Grenzen möglich ist.

Die optischen Erscheinungen an trüben Medien sind seit der grundlegenden Arbeit Tyndall's über das Streulicht an Nebeln aus dem Jahre 1869[1]) immer wieder Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen.

Denkt man sich durch ein Teilchen, das von einem Lichtstrahl getroffen wird, senkrecht zur Strahlrichtung eine Ebene gelegt, dann ist der Strahlungskörper nur in besonderen Fällen in bezug auf diese Ebene symmetrisch (Rayleighstrahlung, Fig. 1). Im allgemeinen wird in Richtung des fortschreitenden Strahls mehr Licht gestreut als in der entgegengesetzten (Mieeffekt, Fig. 2 bis 10). Zum Beispiel beträgt für ein Teilchen von der Größe 1 μ mit dem Brechungsindex 1,4 für $\lambda = 550\,\mu\mu$ das Verhältnis etwa 1:600. Dieser Effekt zeigt sich bei elektromagnetischen Wellen überhaupt. So konnten Cl. Schaefer und J. Merzkirch[2]) nachweisen, daß ein dielektrischer Körper, etwa ein mit Wasser gefüllter Glaszylinder, durch ungedämpfte elektrische Wellen zu Eigenschwingungen veranlaßt werden kann und dann zum Ausgangspunkt einer Strahlung wird, deren Energieverteilung unsymmetrisch ist. Mit γ-Strahlen bestrahlte Materie sendet sekundäre γ-Strahlen mit richtungsabhängiger Intensität aus[3]).

Zwischen Teilchengröße, Wellenlänge, Streuintensität und deren räumlicher Verteilung besteht ein zuerst von G. Mie[4]) mathematisch ermittelter Zusammenhang, der Anlaß gab, aus der räumlichen Verteilung des Lichtes, also aus dem Mieeffekt, Schlüsse auf die Größe der Kolloidteilchen zu ziehen[5]) [6]). Diese Messung würde

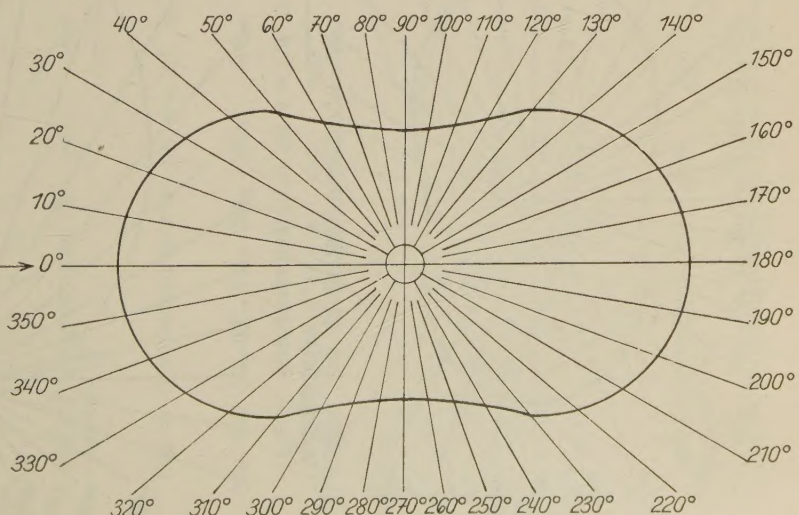

Fig. 1. Rayleighstrahlung eines unendlich kleinen Teilchens.

[1]) J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. London **17**, 223 (1869); Philos. Mag. (4) **37**, 385 (1869); **38**, 156 (1869).

[2]) Cl. Schaefer und J. Merzkirch, Z. Physik **13**, 166 (1923); Cl. Schaefer und K. Wilmsen, Z. Physik **24**, 345 (1924).

[3]) A. H. Compton, Philos. Mag. **41**, 749 (1921).

[4]) G. Mie, Ann. Physik **25**, 377 (1908); Literaturzusammenstellung bei H. Blumer III, Z. Physik **38**, 920 (1926); Lord Rayleigh, Philos. Mag. (4) **41**, 112, 274, 450 (1871); (5), **12**, 81 (1881); (5), **47**, 375 (1899); (6), **36**, 365 (1918).

[5]) Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie II, 4. Aufl. (Leipzig 1932), 68.

[6]) G. I. Pokrowski, Kolloid-Z. **47**, 55 (1929); T. Casperson, Kolloid-Z. **65**, 162 (1933).

Abkürzung für Literaturnachweis
Kolloid-Z.

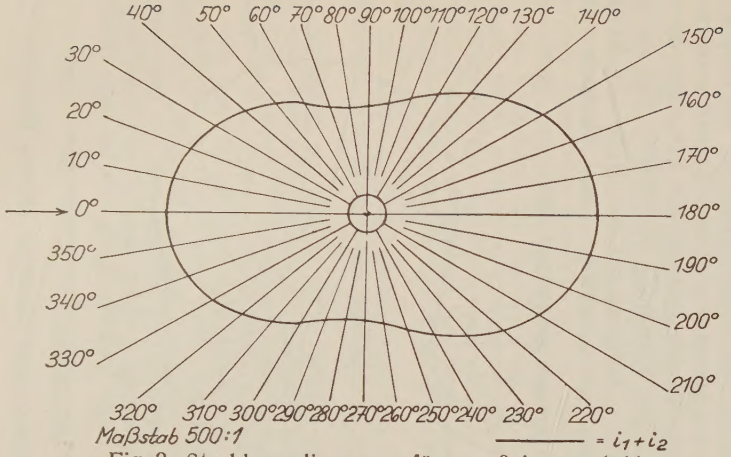

Fig. 2. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 0{,}4$, $m = 1{,}44$.

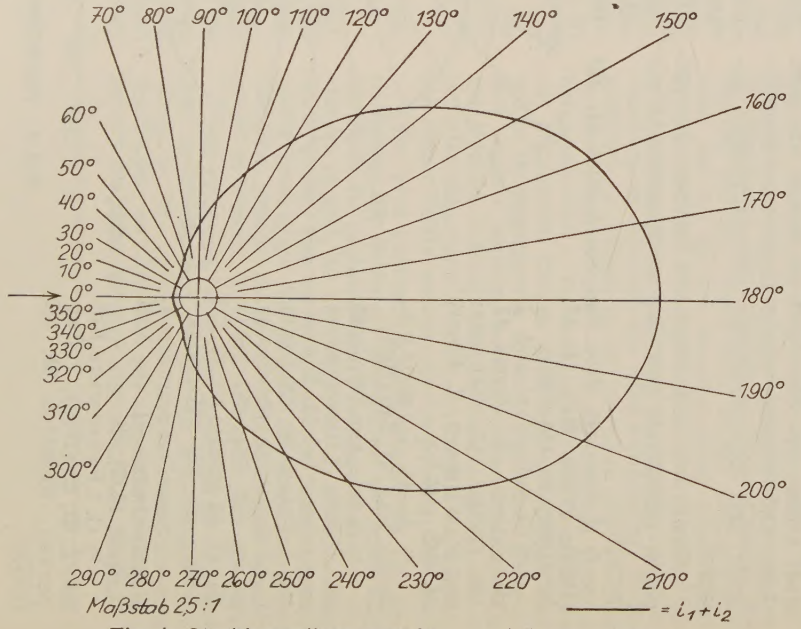

Fig. 4. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 1{,}5$, $m = 1{,}44$.

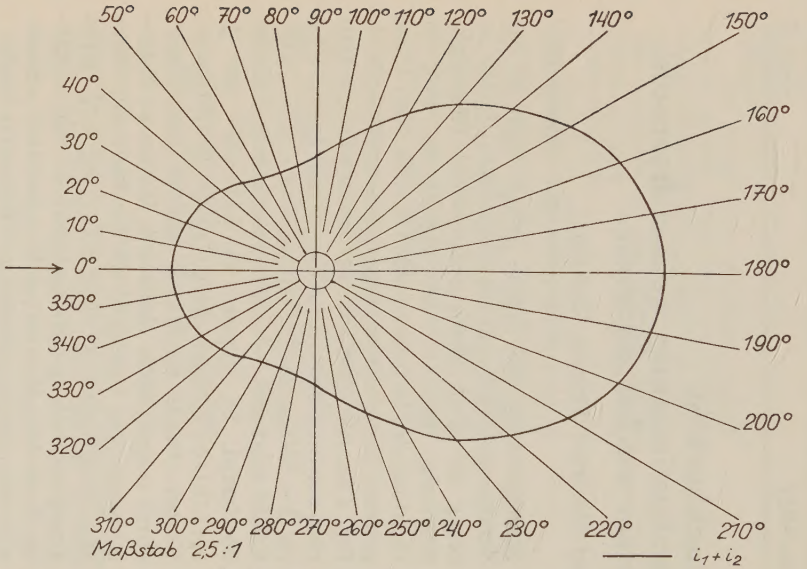

Fig. 3. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 1$, $m = 1{,}44$.

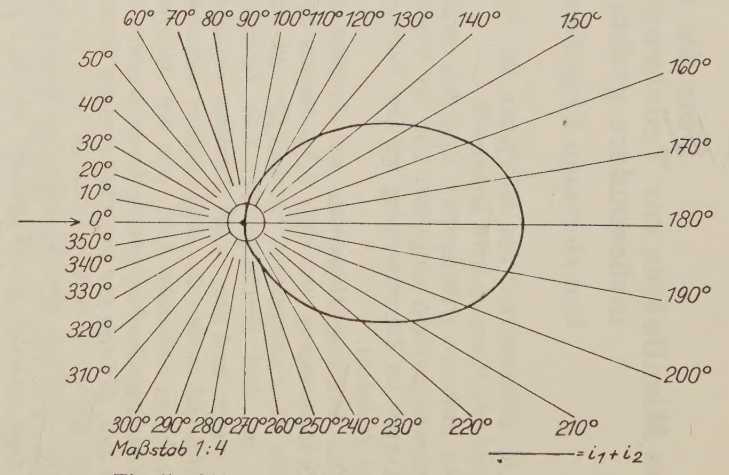

Fig. 5. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 2$, $m = 1{,}44$.

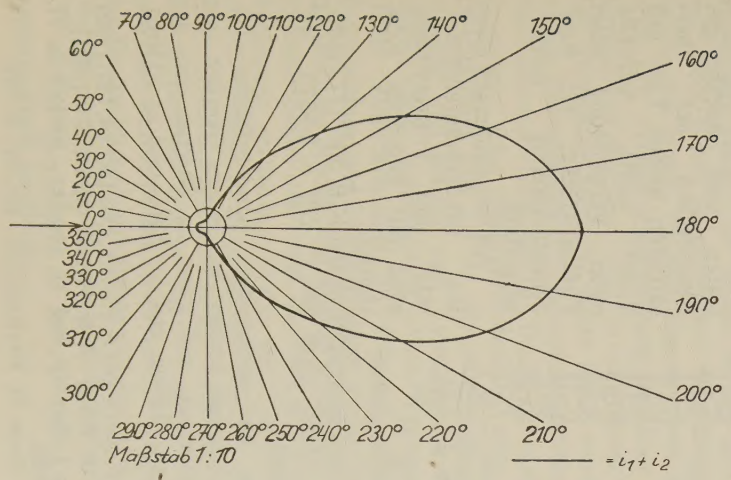

Fig. 6. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 2{,}5$, m = 1,44.

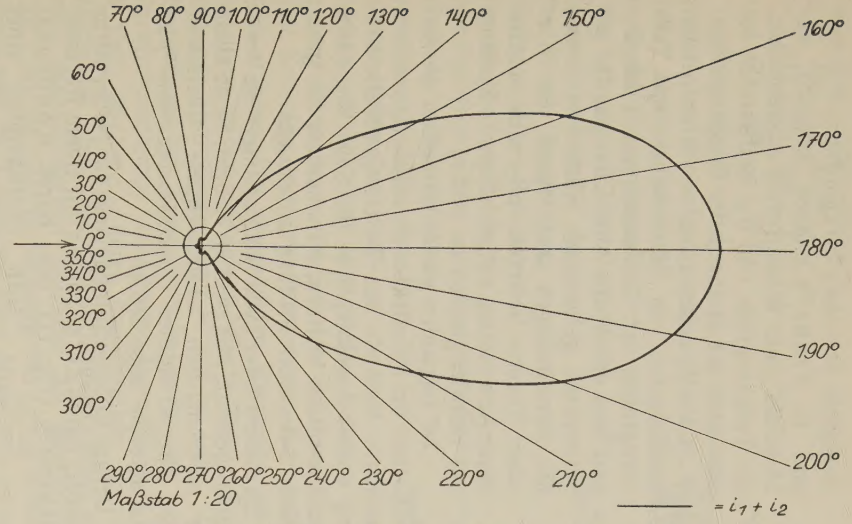

Fig. 7. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 3$, m = 1,44.

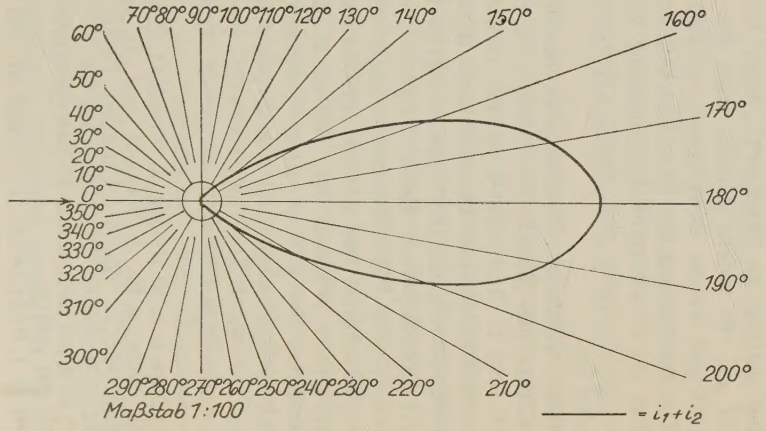

Fig. 8. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 4$, m = 1,44.

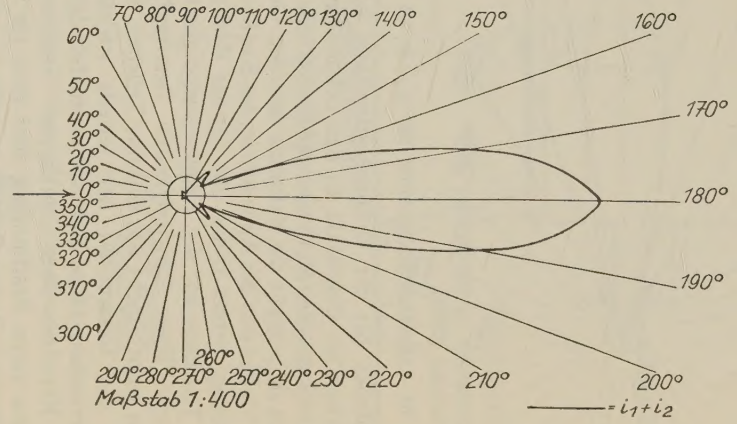

Fig. 9. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 6$, m = 1,44.

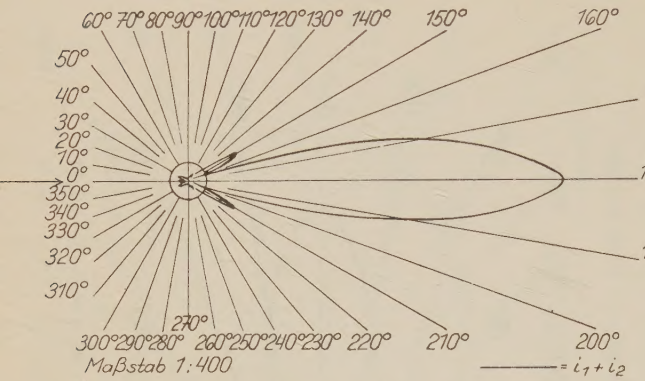

Fig. 10. Strahlungsdiagramm für $\alpha = 8$, $m = 1{,}44$.

zweifellos bei der Größenbestimmung kolloider Teilchen im Gegensatz zu den bekannten ultramikroskopischen Methoden gewisse Vorteile bieten. Denn sie umgeht die Kenntnis des spez. Gewichts des Stoffes und die Anwendung des Stokes'schen Gesetzes, beides Dinge, die bei der Bestimmung des Teilchens aus der Fallgeschwindigkeit in gewissen Fällen Schwierigkeiten bereiten[7]). Man kann jedoch nicht das einzelne Teilchen, sondern nur die Gesamtheit der jeweils vorhandenen untersuchen. Diese Methode vermittelt daher nur die Kenntnis einer „mittleren" Teilchengröße. Gegen deren Bestimmung sind zwar im Zusammenhang mit der Polydispersität der Sole Bedenken geltend zu machen[8]). Indes käme es darauf an, für welche Zwecke man die Werte braucht und welche Genauigkeit verlangt wird.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit des Mieeffektes zur Teilchengrößenbestimmung liegt vor allem für Aerosole nur wenig experimentelles Material vor.

Eine wirkliche Teilchengrößenbestimmung auf Grund des Mieeffektes führten H. Senftleben und E. Benedict[9]) an den leuchtenden Kohlenstoffteilchen der Bunsenflamme durch. Die von ihnen ermittelte Teilchengröße liegt bei 175 $\mu\mu$.

Im grobdispersen Gebiet liegen von G. I. Pokrowski[10]) Polarisationsmessungen an Zinnober-, Arsengrün- und anderen Hydrosolen unter verschiedenen Winkeln vor. Für ein als HgS II bezeichnetes Sol gibt er einen Teilchengrößenbereich von 0,3 bis 3 μ an, das also als polydispers zu bezeichnen wäre. Der experimentell ermittelte Polarisationstyp läßt sich rechnerisch einer Teilchengröße von etwa 1 μ zuordnen. F. Born und K. Fränz[11]) haben kürzlich das Streufeld eines Wassernebels ausgemessen, die Teilchengröße von 6 μ bestimmten sie aber nach der Methode der Beugungsringe. W. Külb[12]) untersuchte den Absorptionskoeffizienten von Wassernebeln mit Teilchengrößen der Größenordnung 1 bis 2 μ und fand erhebliche Abweichungen der experimentell gefundenen Werte von denen, die Berechnungen auf Grund der Mieschen Theorie lieferten. Hiernach scheint deren Anwendung auf grobdisperse Systeme auf Schwierigkeiten zu stoßen.

Im folgenden wurde daraufhin die Anwendbarkeit des Mieeffektes als wirklich praktisch brauchbare Methode zur Teilchengrößenbestimmung weißer Aerosole, d. h. für Sole, die keine Eigenabsorption besitzen, insbesondere für grobdisperse Sole, einer Prüfung unterzogen.

Zu diesem Zweck wurden Messungen an Aerosolen ausgeführt, und zwar an Nebeln, da sie allein eine mathematisch ausgezeichnete Oberfläche haben. Hierbei mußten Quecksilberaerosole[13]) als Metallaerosole ausscheiden.

Der zur Untersuchung gelangende Nebel wurde entweder durch Zerstäuben mit einem Regenerzerstäuber[14]) (Fig. 11), oder durch Kondensation (Verdampfen einer Flüssigkeit im Thermostaten und nachheriges Abschrecken der übersättigten heißen Luft mit kalter Luft), teilweise unter Verwendung einer Funkenstrecke, die Kondensationskeime lieferte, hergestellt.

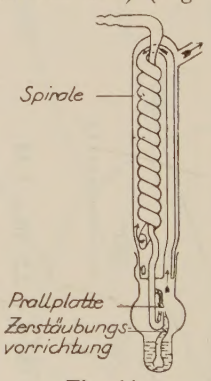

Fig. 11. Regenerzerstäuber.

Als Nebelsubstanz dienten Sebacinsäurediäthylester und Trikresylphosphat mit folgenden Konstanten:

Sebacinsäurediäthylester K.P. 306° (773 mm); $\eta_{25°} = 0{,}0507$ g/cm Sek.; $D_{4°}^{25°} = 0{,}9575$; $n_D^{20°} = 1{,}43689$.

Das hier verwendete handelsübliche Trikresylphosphat besteht aus einem Gemisch von drei Isomeren, und zwar zu 60 Proz. aus der meta-, zu 30 Proz. aus der para- und zu 10 Proz.

[7]) Siehe u. a. M. König, Z. Physik **11**, 253 (1922).
[8]) Siehe z. B. A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen (Stuttgart 1934), 6; T. Teorell, Kolloid-Z. **53**, 322 (1930).
[9]) H. Senftleben und E. Benedict, Ann. Physik **60**, 297 (1919).
[10]) G. I. Pokrowski, Z. Physik **41**, 493 (1927).
[11]) F. Born und F. Fränz, Das Licht **5**, 187 (1935).
[12]) W. Külb, Ann. Physik (5) **11**, 679 (1931).
[13]) J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).
[14]) Siehe H. Freundlich, loc. cit. S. 787.

aus der ortho-Form. K.P. 405 bis 407°; $\eta_{20°}$ = 1,079 g/cm Sek.; $D_{4°}^{20°}$ = 1,177; $n_D^{20°}$ = 1,5570.

Diese Nebel wurden direkt in die eigentliche, innen geschwärzte Beobachtungskammer (Fig.12) geleitet. Durch einen Ventilator, dessen freie Saugöffnung durch einen Schieber regulierbar und beim Nebelaustritt an die Kammer angeschlossen war, wurde eine dauernde Strömung aufrecht erhalten. Die Nebelquellen lieferten fortgesetzt Nebel nach. Es ließ sich auf diese Weise eine beliebige, aber jeweils konstante Konzentration erzielen. Die verwendeten Konzentrationen betrugen bei den feinteiligen Nebeln etwa 1—4 mg, bei den grobteiligen etwa 10 mg im Liter. Zur Herstellung des Tyndallkegels diente eine Temperaturbandlampe von Osram (Type Wi 16, 5 bis 6 Volt, 20 Amp.), deren bandförmiger Leuchtkörper im Innern der Beobachtungskammer mit zwei achromatischen Objekten der Brennweite 166,2 mm in einer Entfernung von 12 cm in einer Dicke von ca. 1 mm und einer Höhe von 15 mm abgebildet wurde. Der Winkel an der Spitze des auf diese Weise entstehenden Strahlungskegels betrug bei einem Basisdurchmesser von 40 mm etwa 17°. Dessen Einschnürung war über einem Bereich von ungefähr 7—8 mm von gleicher Dicke. Die Strahlungsintensität dieser Stelle wurde mit einem Thermoelement (Spezialkonstruktion) des Laboratoriums Gebr. Müller, Berlin-Zehlendorf[15]), gemessen. Eine Quarzzylinderlinse mit einem Durchmesser von 1,5 cm, die sich in einer Entfernung von 8,4 cm vom Tyndallkegel befand, bildete den Nebelstreifen etwas verkürzt auf einem Zylinderspiegel ab (Fig. 13). Zwischen Zylinderlinse und Zylinderspiegel ist der Thermostreifen angebracht. Auf diesem konzentrierte der Zylinderspiegel das Licht. Aus der gesamten zur Verfügung stehenden Breite des Nebelstreifens von 7—8 mm grenzte er bei einer Brennweite von 6,25 mm ca. 2,8 mm aus, so daß die Abmessungen des zur Beobachtung gelangten Volumens 2,8, 15 und 1 mm waren. Demnach war der Öffnungswinkel der Beobachtungsvorrichtung mit etwa 10° immer noch kleiner als der der Beleuchtungsvorrichtung,

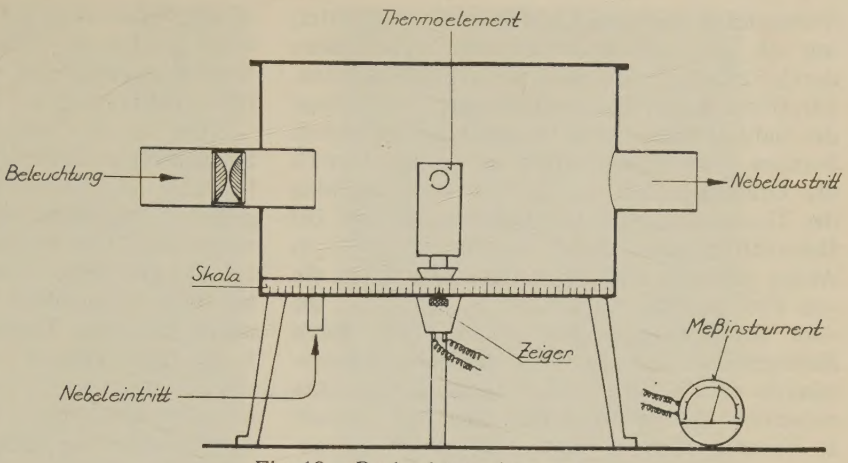

Fig. 12. Beobachtungskammer.

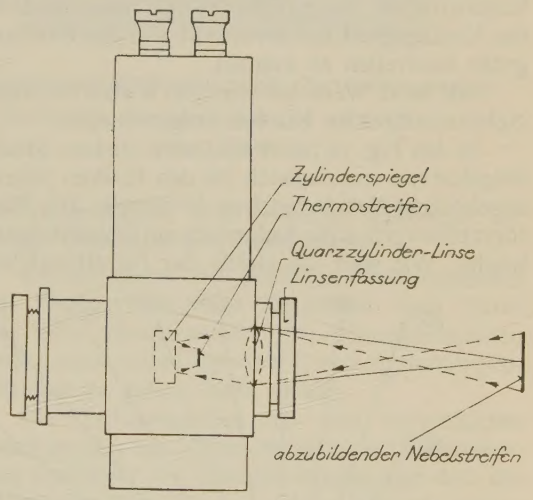

Fig. 13. Thermoelement mit Strahlengang.

der mithin für den Kurvenbereich des Strahlungskörpers, über den durch die Messung gemittelt wird, allein maßgebend war.

Um die Richtungsabhängigkeit der Intensität beobachten zu können, war das Thermoelement mit einer Schiene verschraubt, diese war wiederum mit einem Zeiger fest verbunden und das Ganze zentrisch drehbar derart angeordnet, daß man die jeweilige Winkelstellung außen an der Kammer an einer Skala ablesen konnte. Als Meßinstrument diente das neue Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske (ATM: J721—6). Die Beobachtungskammer war nach oben offen und während des Versuchs mit einer Glasplatte abgedeckt.

Um während des Versuchs Veränderungen der Teilchengrößenzusammensetzung des Nebels durch Koagulation zu vermeiden, wurde, wie schon erwähnt, strömend gearbeitet. Auf die

[15]) Die Spezialoptik ist der Fa. Gebr. Müller patentrechtlich geschützt.

Verwendung farbigen Lichtes wurde verzichtet, um die an sich schon geringen Intensitäten durch Farbfilter nicht noch weiter zu schwächen. Sämtliche Ausschläge wurden auf die Nullage des Galvanometers ohne Beleuchtung des Nebels bezogen. Von diesen Werten wurde jeweils noch die Grundhelligkeit — das ist der Ausschlag des Thermoelementes für denselben Winkel bei Beleuchtung ohne Nebel —, soweit nötig, in Abzug gebracht und als weitere Korrektion die von Fall zu Fall beobachtete Schichtdicke, die vom Beobachtungswinkel abhängig ist, durch Multiplikation mit dem Sinus des Beobachtungswinkels auf die bei 90° vorliegende Schichtdicke reduziert. Da die Konzentrationen von Versuch zu Versuch etwas schwankten, wurden die gemessenen Konzentrationen auf eine Standardkonzentration umgerechnet, um ausschließlich die Abhängigkeit der Intensität von der Teilchengröße beurteilen zu können.

Auf diese Weise wurden von 6 verschiedenen Nebeln zahlreiche Kurven aufgenommen.

In den Fig. 14 bis 19 sind verschiedene Strahlungskurven und zugleich die den Kurven jeweils zugehörigen Nebeltröpfchen dargestellt. Die Photographien geben die Sedimente auf Objektträgern wieder. Wie weit die Größe der Nebeltröpfchen in den Sedimenten der Größe der Tröpfchen des Ursprungsnebels entspricht, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Eine weitgehende Übereinstimmung ist jedoch anzunehmen.

Die Kurven der Fig. 14 entsprechen zwei Sebacinsäureesternebeln, von denen der eine feinteilig ist und der andere eine ganze Anzahl gröberer Tröpfchen enthält. Die Bilder (Fig. 15) zeigen die Tröpfchengrößenverteilung dieser Nebel. Der grobteilige bildet sich im Regenerzerstäuber ohne Verwendung einer Spirale und enthält neben zahllosen Tröpfchen der Größenordnung 1—2 μ viele gröbere und sogar ganz grobe mit einem Durchmesser von schätzungsweise 10 μ. Diese verschwinden aber, sobald man bei der Zerstäubung eine Spirale verwendet. Sie bewirkt einen feinteiligen und u. U. weitgehend gleichteiligen Charakter des Nebels. Es liegen demnach zwei Nebel mit verschiedener mittlerer Teilchengröße vor. Ihre Strahlungskurven weichen aber nur wenig voneinander ab, da offenbar die „mittleren" Teilchengrößen nur geringe Unterschiede aufweisen, obwohl der Teilchengrößenbereich, den der grobteilige Nebel umfaßt, sehr erheblich ist, wie die Photographie zeigt. Die Kurve des feinteiligen Nebels ist wenig stärker gekrümmt als die des grobteiligen.

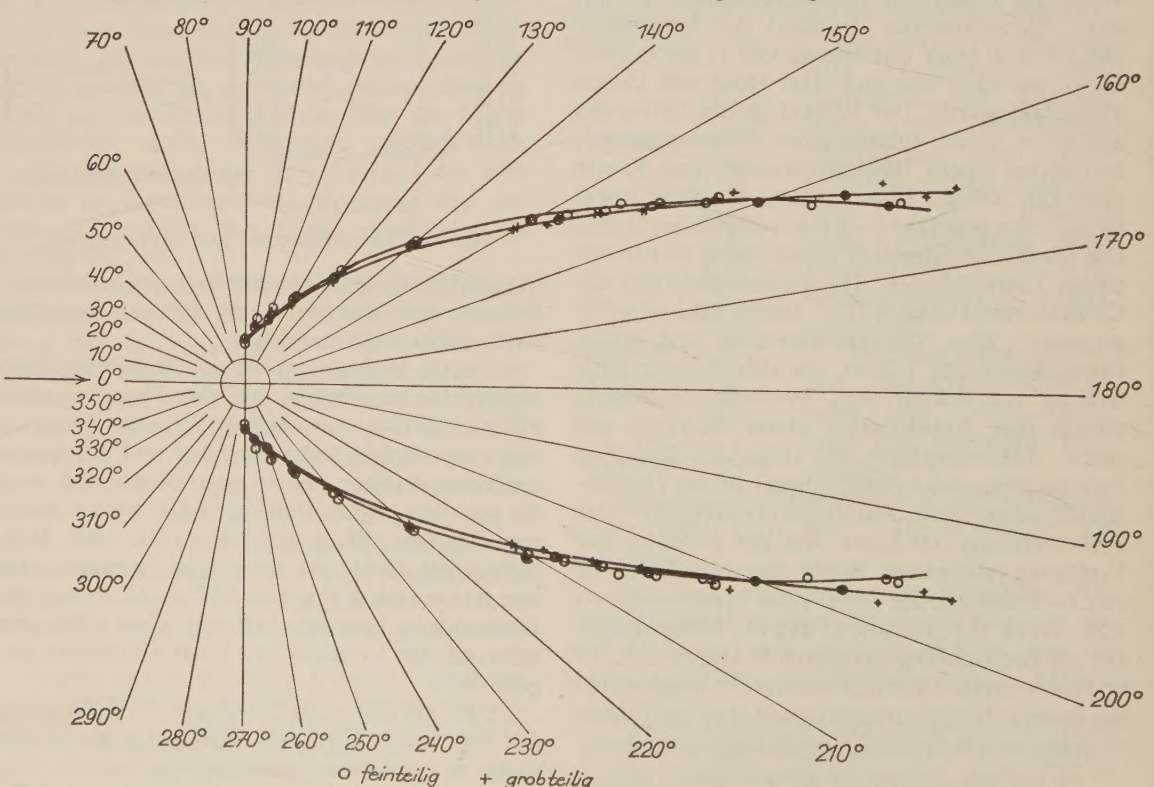

Fig. 14. Strahlungskurven zweier Sebazinsäurediäthylesternebel, die durch Zerstäuben hergestellt sind.

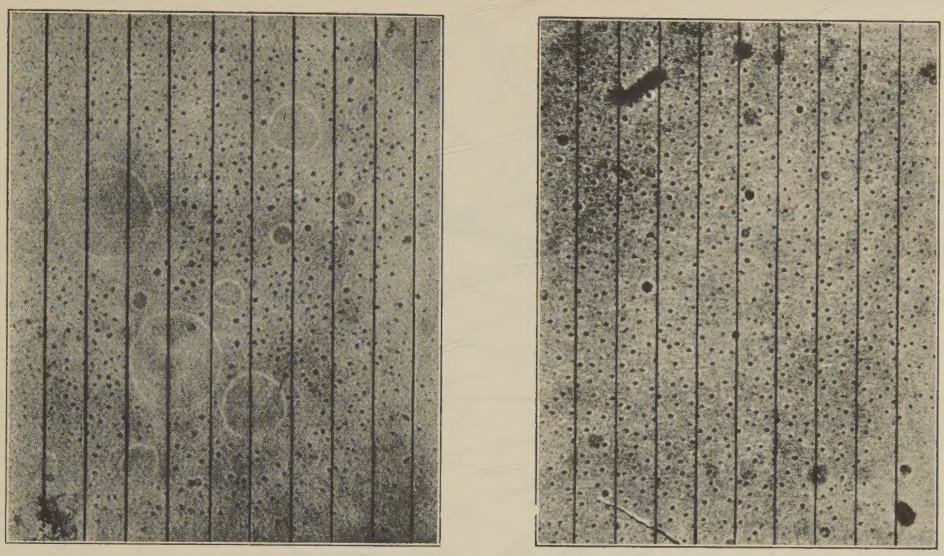

Fig. 15. Sediment je eines fein- und grobteiligen Sebazinsäurediaäthylesternebels (Zerstäubungsnebel).
Esternebel, Regenerzerstäuber ohne Spirale. Vergr. 800fach.
Esternebel, Regenerzerstäuber mit Spirale. Vergr. 800fach.

Kurven von Nebeln, die durch Kondensation erhalten worden sind, zeigt Fig. 16. Aus den Tröpfchenbildern (Fig. 17) geht hervor, daß ein mit kalter Luft abgeschreckter Dampf einen Nebel von verhältnismäßig geringer Teilchengröße mit Tröpfchen von 1—3 μ Durchmesser liefert. Er ist grobteiliger als ein Nebel, der sich an den Keimen, die unter der Wirkung eines elektrischen Funkens entstehen, bilden kann. Dessen Feinteiligkeit kommt durch den stärker gekrümmten Charakter der entsprechenden Kurve gegenüber der des gröberen Nebels gut heraus.

Während bei den bisher verglichenen Nebeln der Unterschied der mittleren Teilchengrößen nicht sehr erheblich war, sind die Teilchengrößenunterschiede der im folgenden gegenübergestellten Nebel außerordentlich groß (Fig. 19). Als Nebelsubstanz diente in diesem Falle Trikresylphosphat. Der feinteilige Nebel ist wie der oben erwähnte Sebacinsäureesternebel im Regenerzerstäuber mit Spirale hergestellt. Zur Herstellung des grobteiligen Nebels wurde ein sog. „Medizinalzerstäuber" mit ganz groben Düsen verwendet, dem im Gegensatz zum Regenerzerstäuber die Prallplatte fehlt. Er lieferte Tröpfchen mit einem Durchmesser von durchschnittlich 5 bis 10, ja sogar 20 μ. Der Unterschied im Verlauf der Kurven ist daher hier besonders auffallend (Fig. 18). Die Grobteiligkeit des einen Systems führt zu einer weitgehenden Verflachung der Kurve, die Feinteiligkeit des anderen zu einem außerordentlich gedrungenen Strahlungskörper. Für diesen ist außerdem der wellige Charakter sehr bezeichnend.

Entsprechend dem größeren Brechungsindex des Trikresylphosphats gegenüber dem Ester sind beim Phosphatnebel die Streuintensitäten größer, ohne allerdings dem Brechungsindex proportional zu gehen (siehe unten).

Die Teilchengrößen der hier verwendeten Nebel wurden zur Kontrolle auch im Ultramikroskop bestimmt. Im Zerstäubernebel, mit dem die Kurven der Fig. 14 aufgenommen wurden, fanden sich kleinere Tröpfchen bis zu etwa 600 $\mu\mu$ Durchmesser, die wegen der Auflösungsgrenze des Mikroskops im Sediment nicht erkennbar sind. Zahlenmäßig fallen sie nicht ins Gewicht. Die Fallzeiten der meisten Teilchen bewegten sich zwischen 1 und 5 Sek., Teilchendurchmessern von 1,86 und 0,926 μ entsprechend.

Bei der Untersuchung kam es uns besonders auf grobdisperse weiße Sole an. Man kann nun den gesamten Teilchengrößenbereich nach kleineren Teilchen hin verschieben, wenn man den Zerstäuberdruck, der hier lediglich 0,5 Atm. betrug, erhöht. So gelang es, mit 1,8 Atm. in einem stabilen Metallzerstäuber die untere Teilchengrößengrenze bis zu 400 $\mu\mu$ herabzudrücken und Teilchen der Größenordnung von 2 μ zum Verschwinden zu bringen, also einen feinteiligeren Nebel herzustellen. Man findet auch hier kleinere Teilchen, die mengenmäßig jedoch ebensowenig hervortreten. Es gelingt aber nicht, durch Disper-

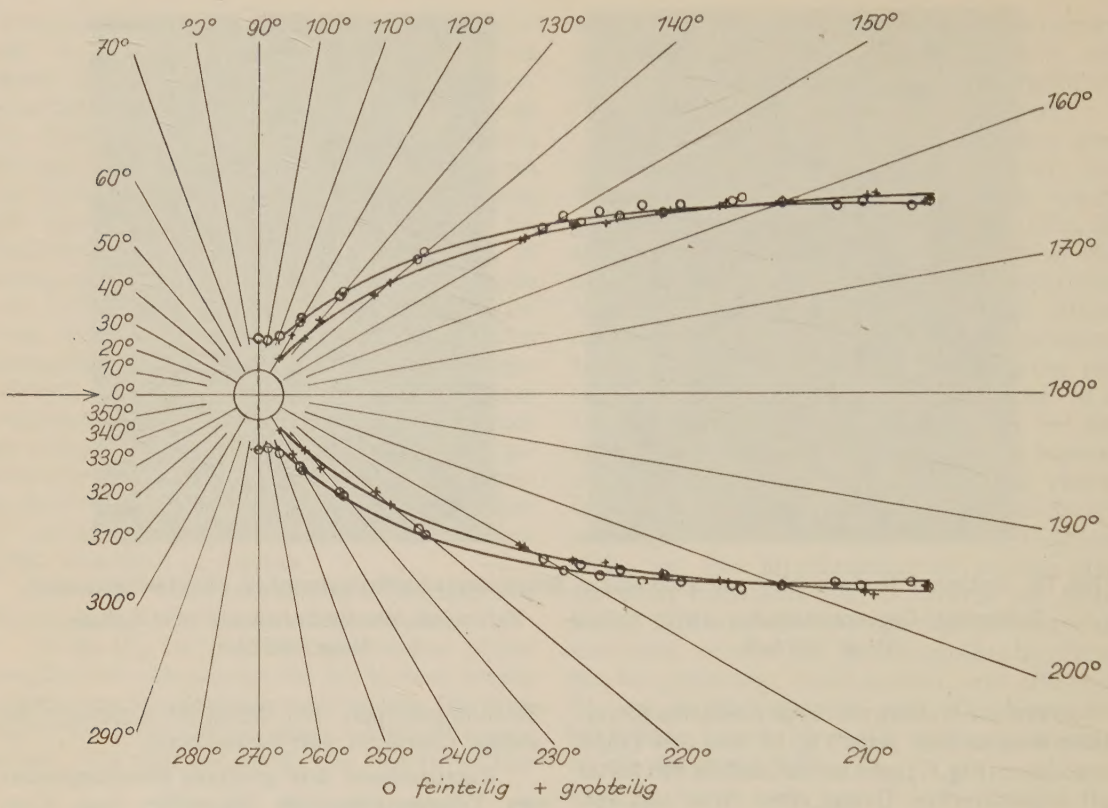

Fig. 16 Strahlungskurven zweier Sebazinsäurediäthylesternebel, die durch Kondensation hergestellt sind.

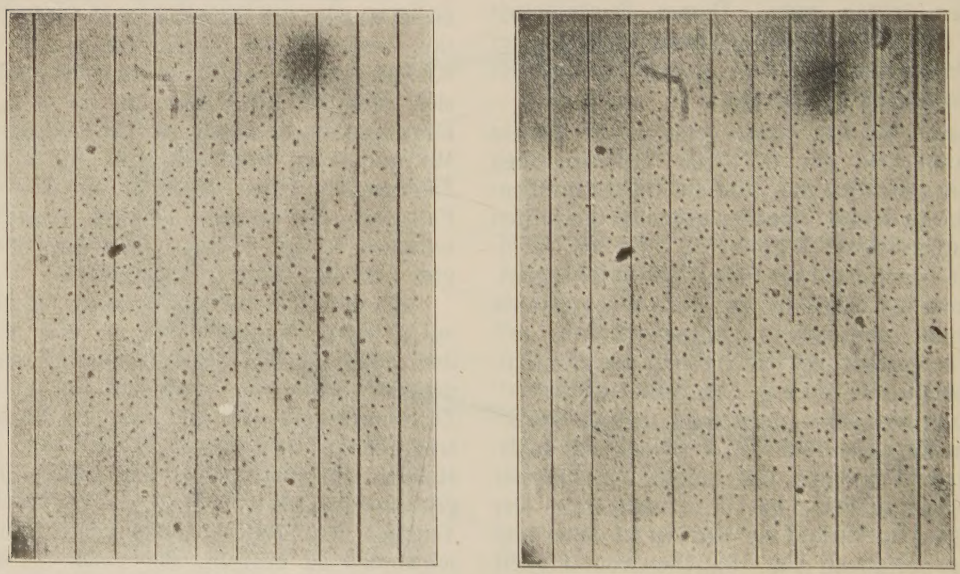

Fig. 17. Sediment je eines fein- und grobteiligen Sebazinsäurediaäthylesternebels (Kondensationsnebel). Vergr. 800fach.

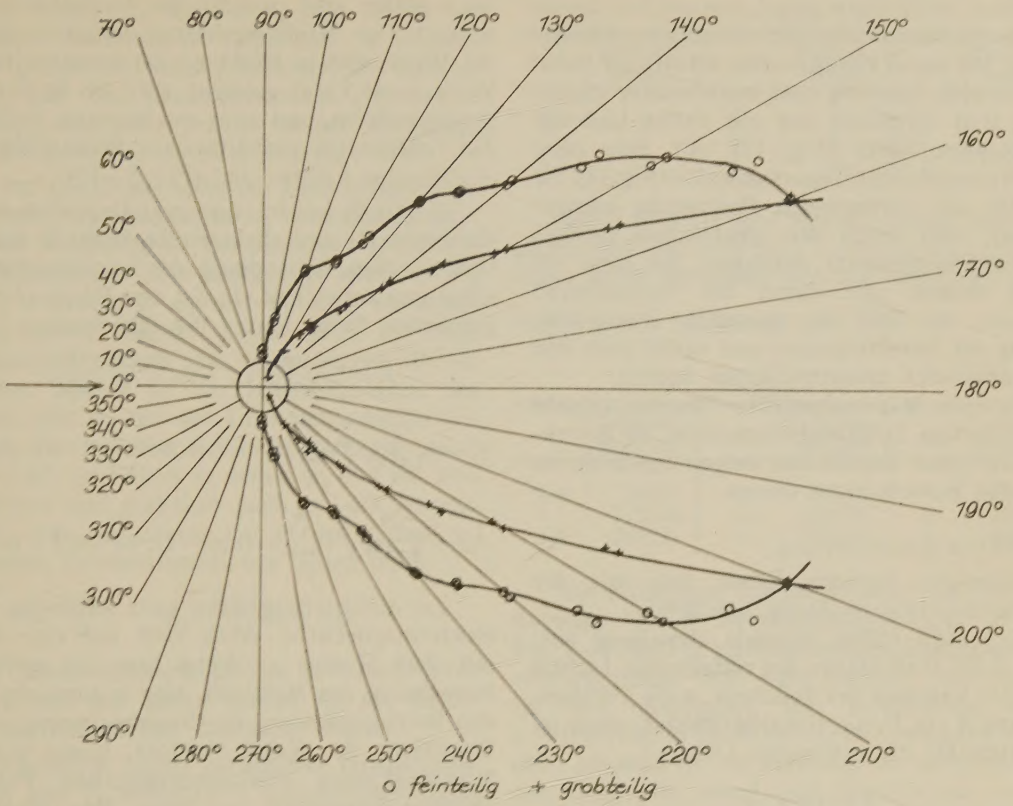

Fig. 18. Strahlungskurven zweier Trikresylphosphatnebel, die durch Zerstäuben hergestellt sind.

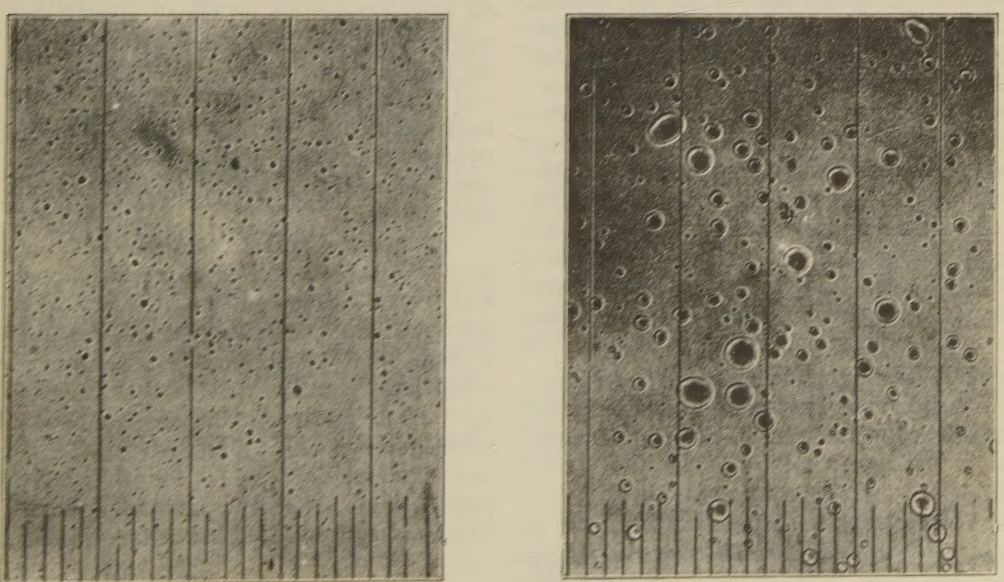

Fig. 19. Sediment je eines fein- und grobteiligen Trikresylphosphatnebels (Zerstäubungsnebel).

Trikresylphosphatnebel aus dem Regenerzerstäuber mit Spirale. Vergr. 350fach.

Trikresylphosphatnebel aus dem Medizinalzerstäuber. Vergr. 350fach.

sion einen beständigen Nebel herzustellen, dessen Teilchengrößen ausschließlich unterhalb von 500 $\mu\mu$ liegen. Die durch Kondensation erhaltenen Nebel sind an sich feinteilig und auch relativ gleichteilig. Man vergleiche den mit kalter Luft abgeschreckten Nebel (Fig. 17) mit dem ohne Spirale hergestellten Dispersionsnebel (Fig. 14). Sie sind für die vorliegenden Meßzwecke weniger geeignet, weil durch den elektrischen Funken Verbrennungsprodukte entstehen, die zwar als Keime wirken und damit die Feinteiligkeit bedingen, die aber die chemische Zusammensetzung der Nebeltröpfchen und damit auch den Brechungsindex unkontrollierbar ändern.

Die von Mie aufgestellte Theorie erlaubt nun, derartige Strahlungsdiagramme zu berechnen. Zu deren Verständnis mögen zunächst die folgenden Bemerkungen dienen.

Die Rayleighstrahlung.

Zahlreiche Autoren haben sich mit der Theorie der Streustrahlung befaßt[16]).

Rayleigh stellte folgende Beziehung auf: Wenn λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist, v das Volumen des Teilchens, n die Teilchenzahl und k ein Proportionalitätsfaktor, dann ist die Intensität des gestreuten Lichtes

$$I = n v^2 k \frac{1}{\lambda^4} .$$

Diese Gleichung gilt aber nur, wenn die Teilchen im Verhältnis zur Wellenlänge klein sind. Wie sich aus den von Blumer durchgeführten und zusammengestellten (siehe unten) Berechnungen ableiten läßt, treten merkliche Abweichungen von der Rayleigh'schen Formel bereits auf, wenn Wellenlänge und Teilchengröße im Verhältnis 10:1 stehen. Daher scheidet die Rayleigh'sche Formel zur Teilchengrößenbestimmung grobdisperser Systeme von vornherein aus. Wenn also A. Bock[17]) bei der Untersuchung der Streulichtintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge an Wassernebeln mit Teilchen von etwa 1 μ Durchmesser mit der Rayleigh'schen Formel keine Übereinstimmung fand, so ist dies verständlich.

Der aus dieser Theorie abgeleitete Strahlungskörper ist vollkommen symmetrisch. Diese Symmetrie gilt ebenfalls nur für kleine Teilchen (Fig. 1).

Der Mieeffekt.

Sobald die Teilchen von der Größenordnung der Wellenlänge des einfallenden Lichtes oder noch größer sind, werden die Verhältnisse verwickelt. Der Strahlungskörper verändert sich in der Weise, daß in Richtung der fortschreitenden Welle mehr Licht gestreut wird als in der entgegengesetzten, und zwar um so mehr, je größer die Teilchen im Verhältnis zur Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind (Fig. 2—10).

G. Mie[18]) hat in einer grundlegenden Arbeit die exakteste und allgemeinste Methode der mathematischen Behandlung der vorliegenden Erscheinung entwickelt. In der von Blumer[19]) angegebenen Form lauten die Gleichungen:

$$I_1 = i_1 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2}; \qquad I_{II} = i_2 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2};$$

$$I_1 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \Big/ \nu \sum_1^\infty \{a_\nu \pi_\nu + p_\nu [v \pi_\nu - (1-v^2)\pi'_\nu]\} \Big/^2$$

$$I_{II} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \Big/ \nu \sum_1^\infty \{a_\nu [v \pi_\nu - (1-v^2)\pi_\nu'] + p_\nu \pi_\nu\} \Big/^2$$

Zur Erläuterung diene kurz folgendes: Eine elektromagnetische Welle fällt auf eine Kugel mit dem Radius ϱ. Wenn man die optischen Konstanten des Materials, also in unserem Falle den Brechungsindex, als Grenzbedingung an der Oberfläche der Kugel einführt, lassen sich die Maxwell'schen elektromagnetischen Feldgleichungen integrieren und lösen. Man erhält die Integrale als Summe von Produkten von Zylinder- und Kugelfunktionen. Es gelingt, diese Integrale in eine Reihe partikulärer Integrale zu zerlegen, die physikalisch die einzelnen elektrischen bzw. magnetischen Partialwellen darstellen. Je größer die Teilchen sind, um so mehr Partikulärintegrale, also Partialwellen sind vorhanden, die in ihrer Gesamtheit dann die resultierende Welle ergeben. In dieser Darstellung erscheint die von Rayleigh angegebene Formel als Grenzfall mit nur einer Partialwelle.

Zur mathematischen Behandlung wird die auf das Teilchen auftreffende, ebene, unpolarisierte Welle in zwei Komponenten zerlegt. Jede besitzt ihrerseits eine parallel zum Meridian schwingende Komponente I_ϑ und eine parallel zum Breitenkreis schwingende $I\varphi$. In beiden Fällen ist $I\varphi = 0$, so daß schließlich nur die beiden Intensitätskomponenten I_ϑ übrigbleiben, die mit I_1 und I_2 bezeichnet sind. Die Schwingungsebene von I_1 steht senkrecht zur Visionsebene (diese Ebene ist durch Strahlen- und Beobachtungs-

[16]) Siehe Fußnote 4.
[17]) A. Bock, Wiedemanns Ann. **68**, 674 (1899).
[18]) Loc. cit. Fußnote 4.
[19]) H. Blumer, I, Z. Physik **32**, 119 (1925); II, Z. Physik **38**, 304 (1926); siehe ferner R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. Sci. **1**, Sect. A, 147 (1934).

richtung bestimmt), die von I_2 liegt in der Visionsebene. Demnach ist I_1 parallel zur Visionsebene, I_2 senkrecht dazu polarisiert. Die Summe $I_1 + I_2$ gibt die Gesamtintensität der Streustrahlung, und zwar jeweils in der Richtung, in der der gestreute Strahl beobachtet wird.

In der Gleichung bedeuten λ die Wellenlänge des Lichtes, die Ausdrücke π_ν Kugelfunktionen, π'_ν deren Ableitungen. Der Ausdruck v enthält den Winkel, unter dem beobachtet wird, in der Form $\gamma = \arccos v \cdot \mathfrak{a}_\nu$ und $\mathfrak{p}_\nu$ sind komplexe Größen, deren Glieder physikalisch die auftretenden elektrischen bzw. magnetischen Wellen darstellen. Mit m ist der Brechungsindex des Kolloids, mit m_0 der des Dispersionsmittels bezeichnet. Der relative Brechungsindex ist dann $m/m_0 = m'$. In Fällen, in denen $m_0 = 1$ ist, also im Vakuum und praktisch auch in Luft, ist also $m = m'$. Die Argumente der in den $\mathfrak{a}_\nu$ und $\mathfrak{p}_\nu$ enthaltenen Zylinderfunktionen lauten dann

$$\alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}; \qquad \beta = \frac{2\pi\varrho}{\lambda} m = \alpha m.$$

Die Intensitätswerte ändern sich nicht proportional mit der Teilchengröße, da die Funktionen oszillatorischen Charakter haben.

Das gesamte, bisher vorliegende rechnerische Material hat H. Blumer[20]) zusammengetragen und außerdem wesentlich erweitert. Seine Übersicht zeigt, daß die gröberen Teilchen bisher nur wenig berücksichtigt sind. Nur für $m = 1{,}25$ liegen umfangreiche Berechnungen vor, die Werte bis zum Argument $\alpha = 8$ und damit also Teilchen bis zu etwa $1{,}5\,\mu$ Durchmesser bei $\lambda = 550\,\mu\mu$ umfassen. Bei der Berechnung macht sich nämlich die mangelnde Konvergenz der Partikulärintegrale bemerkbar, so daß der Zahl der Partialwellen, die noch berücksichtigt werden kann, und somit der Teilchengröße, die erfaßt wird, aus rechnerischen Gründen eine Grenze gesetzt ist.

Aus diesem Grunde wurde das bereits vorliegende Zahlenmaterial für die α-Werte 0,4, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 6 und 8, also unter Berücksichtigung besonders der gröberen Teilchen, und zwar für den Brechungsindex 1,44, nach den von Blumer vereinfachten Formeln, soweit dies nach dem Gesagten möglich ist, ergänzt[21]).

Die Zahl der bei der Rechnung berücksichtigten Partialwellen geht aus Tabelle I hervor.

[20]) Loc. cit. Fußnoten 4 und 19.

[21]) Die langwierige Auswertung der Formeln führte Herr A. Kromm durch, dem auch an dieser Stelle für seine mühevolle Arbeit bestens gedankt sei.

Tabelle I.

α	Partialwellen	α	Partialwellen	α	Partialwellen
0,4	2	2,	5	4	8
1	4	2,5	6	6	10
1,5	4	3	6	8	13

Aus Tabelle II geht hervor, welche Teilchengrößen den α-Werten bei $\lambda = 550\,\mu\mu$ entsprechen. Diese Werte berechnen sich auf Grund der oben angegebenen Beziehung $\alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}$.

Tabelle II.

α	Teilchendurchm.	α	Teilchendurchm.	α	Teilchendurchm.
0,4	70,03	2	350,14	4	700,28
1	175,07	2,5	437,67	6	1050,42
1,5	262,60	3	525,21	8	1400,56

Die erhaltenen Intensitätswerte sind in den Tabellen III bis XI zusammengestellt. In den Fig. 2—10 sind sie als Polarkoordinatendiagramme wiedergegeben. Man sieht deutlich, daß bereits für den niedrigsten, hier berechneten Wert $\alpha = 0{,}4$ (Fig. 2) die Rayleigh-Symmetrie nicht mehr erhalten ist. In Richtung der fortschreitenden Welle wird, wenn auch zunächst nur wenig, mehr gestreut. Mit zunehmender Teilchengröße wird die Intensität des Streulichtes nach $\gamma = 180^0$ immer stärker, bis bei $\alpha = 8$ (Fig. 10) schließlich mehr als das 600fache in Richtung des einfallenden Strahls gestreut wird. Allerdings ist diese Änderung, wie schon erwähnt, unstetig. Bei $\alpha = 3$ (Fig. 7) bilden sich Extrema, die mit wachsender Teilchengröße immer zahlreicher werden, um endlich auch bei Winkeln $> 90^0$ aufzutreten. Bei dem unübersichtlichen Kurvenverlauf besteht die Möglichkeit, daß noch weitere Minima bzw. Maxima vorhanden oder die wirklichen Extremwerte gegen die angegebenen etwas verschoben sind, da die der Rechnung zugrunde gelegten Winkelabstände immerhin schon 5 bis 10^0 betragen.

Unter Berücksichtigung des gesamten hier nicht noch einmal abgedruckten theoretischen Materials (s. H. Blumer) ergibt sich für die gestellte Frage nunmehr folgendes Bild:

Die für Meßzwecke geforderte Unsymmetrie des Strahlungskörpers (Mieeffekt) macht sich erst ab etwa $\alpha = 0{,}3$ ($m = 1{,}25$) bemerkbar. Dies entspricht einer Teilchengröße von etwa $50\,\mu\mu$ ($\lambda = 550\,\mu\mu$). Die dann auftretende Verschiebung der Strahlungsenergie nach vorn ist selbst bei $\alpha = 0{,}6$ noch sehr gering.

Zur Ermittlung der Teilchengröße auf Grund der Unsymmetrie bieten sich meßtechnisch offenbar zwei Möglichkeiten:

1. Man mißt einzelne Punkte des Strahlungskörpers aus und ordnet dem beobachteten Diagramm ein berechnetes zu.

Diese Methode ist von H. Senftleben und E. Benedict[22]) mit Erfolg bei der bereits erwähnten Teilchengrößenbestimmung glühender Kohlenstoffteilchen in der leuchtenden Kohlenstoffflamme angewandt worden. Dieses System ist experimentell besonders glücklich, da in der Flamme fortdauernd neue Teilchen nachgeliefert werden und die Teilchenkonzentration unter gleichen Bedingungen immer die gleiche ist. Es besitzt demnach eine gute Reproduzierbarkeit. Die Autoren fanden eine Teilchengröße von 175 $\mu\mu$.

2. Man benutzt die Krümmung der Kurve zur Bestimmung des Dispersitätsgrades[23]). Auf

Tabelle III.
$\alpha = 0{,}4$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	$0{,}2642 \cdot 10^{-3}$	$0{,}2642 \cdot 10^{-3}$
5	0,2643	0,2623
10	0,2646	0,2565
15	0,2649	0,2469
20	0,2654	0,2340
30	0,2669	0,1994
45	0,2700	0,1338
60	0,2742	0,0672
70	0,2774	0,0314
75	0,2791	0,0178
80	0,2808	0,0079
85	0,2826	0,0018
90	0,2844	0,0000
95	0,2863	0,0025
100	0,2881	0,0093
105	0,2898	0,0204
110	0,2916	0,0353
120	0,2949	0,0752
135	0,2994	0,1511
150	0,3029	0,2280
160	0,3045	0,2693
165	0,3051	0,2849
170	0,3054	0,2964
175	0,3057	0,3034
180	0,3058	0,3058

Tabelle IV.
$\alpha = 1{,}0$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	$3{,}8356 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8356 \cdot 10^{-2}$
10	3,8631	3,7288
20	3,9416	3,4176
30	4,0752	2,9298
45	4,3776	1,9739
60	4,8041	0,9247
70	5,1555	0,4085
80	5,5563	0,0654
90	6,0002	0,0268
100	6,4768	0,3635
110	6,9721	1,1076
120	7,4682	2,2363
135	8,1679	4,4473
150	8,7443	6,7895
160	9,0241	8,0881
170	9,1995	8,9548
180	9,2591	9,2591

Tabelle V.
$\alpha = 1{,}5$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	$6{,}8332 \cdot 10^{-2}$	$6{,}8332 \cdot 10^{-2}$
10	7,0342	6,6694
20	7,6653	6,1755
30	8,8060	5,3575
45	11,7715	3,5785
60	16,8055	1,4653
70	21,6772	0,3394
80	27,9956	0,0924
90	35,8971	1,5801
100	45,4067	5,8575
110	56,3438	13,9485
120	68,3976	26,5301
135	87,0855	53,2505
150	103,9498	84,4080
160	112,5458	102,8194
170	118,1435	115,5255
180	120,0661	120,0661

Tabelle VI.
$\alpha = 2{,}0$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	0,1773	0,1773
10	0,1654	0,1688
20	0,1361	0,1507
30	0,0938	0,1283
45	0,0291	0,1065
60	0,0155	0,1196
70	0,0773	0,1544
80	0,2345	0,2173
90	0,5253	0,3245
100	0,9840	0,5299
110	1,6357	0,8905
120	2,4805	1,4887
135	4,0228	2,9319
150	5,4663	4,8603
160	6,5174	6,1022
170	7,1156	6,9984
180	7,3258	7,3258

Tabelle VII.
$\alpha = 2{,}5$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	0,6222	0,6222
10	0,6000	0,6011
20	0,5418	0,5446
30	0,4676	0,4782
45	0,3662	0,4232
60	0,2795	0,4773
70	0,2134	0,5640
80	0,1607	0,6592
90	0,2198	0,7519
100	0,5912	0,9126
110	1,5964	1,3669
120	3,5437	2,5201
135	8,6089	6,5571
150	15,6368	13,6117
160	19,9993	18,8362
170	23,2153	22,8670
180	24,3886	24,3886

Tabelle VIII.
$\alpha = 3{,}0$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	0,6558	0,6558
10	0,5322	0,6430
20	0,2528	0,6156
30	0,0712	0,5932
45	0,2667	0,5635
60	1,1316	0,4794
70	1,6395	0,4220
80	1,6947	0,4613
90	1,1618	0,6891
100	0,3715	1,1816
110	0,3080	2,1690
120	2,5544	4,4035
135	13,7799	13,4248
150	31,8910	33,6548
160	51,1214	49,2826
170	63,4917	63,2012
180	68,1594	68,1594

[22]) Loc. cit. Fußnote 9.

[23]) Siehe Fußnote 6.

Tabelle IX.
$\alpha = 4{,}0$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	1,7015	1,7015
5	1,5182	1,7158
10	1,0567	1,7499
15	0,4878	1,7960
20	0,0930	1,8333
30	0,4877	1,7772
45	2,9627	1,2063
60	2,5203	0,9806
70	0,6650	1,6566
75	0,0974	2,1411
80	0,1238	2,5888
85	0,8331	2,9161
90	2,0241	3,1019
95	3,6691	3,2009
100	5,0635	3,3200
105	5,8379	3,5745
110	5,6507	4,0307
120	2,8003	5,5948
135	8,7992	16,8654
150	72,878	74,455
160	153,230	150,944
165	195,163	192,844
170	230,860	229,418
175	254,887	254,448
180	263,369	263,369

Tabelle X.
$\alpha = 6{,}0$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	10,0847	10,0847
5	6,7628	10,6359
10	1,9156	10,4684
15	0,1878	11,1058
20	5,1816	11,7415
30	18,8456	10,4232
45	1,9746	13,3362
60	5,4241	5,5146
70	3,1842	3,0647
75	1,4904	3,6983
80	1,8213	5,7135
85	3,0741	7,7823
90	3,8679	8,4632
95	3,7501	7,9681
100	5,3807	7,8225
105	8,9588	9,3103
110	11,4221	12,2014
120	8,2493	19,5561
135	50,9753	49,7552
150	33,1034	54,5075
160	186,5254	248,0851
165	429,1907	485,3434
170	735,4819	769,7195
175	990,2350	1002,8428
180	1097,365	1097,365

Tabelle XI.
$\alpha = 8{,}0$; $m = 1{,}44$.

γ	i_1	i_2
0°	15,684	15,684
5	7,342	13,321
10	1,185	13,871
15	12,613	28,234
20	31,099	42,514
30	15,809	14,265
45	4,708	7,436
60	1,335	6,882
70	0,052	9,973
75	1,735	1,858
80	9,563	4,132
85	7,677	13,093
90	0,436	13,657
95	5,498	7,194
100	20,473	7,132
105	23,537	18,634
110	7,474	21,086
120	27,815	24,209
135	11,652	38,756
150	142,392	142,997
160	8,886	15,263
165	72,490	58,059
170	405,455	385,936
175	851,208	827,243
180	1038,68	1038,68

diese Möglichkeit soll hier etwas näher eingegangen werden.

Die Strahlungsdiagramme werden, wie experimentell und theoretisch gezeigt wurde, um so gestreckter, je größer die Teilchen werden; anders ausgedrückt, je größer die Teilchen sind, um so geringer ist die Krümmung. Zweckmäßig drückt man das Krümmungsmaß durch den Intensitätsquotienten aus, den man aus den Intensitätswerten bei zwei verschiedenen Winkeln bildet: $\frac{I\alpha_1}{I\alpha_2}$ $(\alpha_1 > \alpha_2)$. Es ist klar, daß derartige Quotientenbildungen einen stetigen Verlauf der Kurve voraussetzen, mindestens in dem Bereich aber, in dem sie vorgenommen werden. Die Diagramme zeigen nun, daß von einer gewissen Teilchengröße ab Minima auch bei Winkeln $> 90°$ auftreten können, wie aus Tabelle XII hervorgeht.

Tabelle XII.

$m = 1{,}25$	$\alpha = 2{,}5$	(interpol.)	Minim. bei 120°
	$= 3$	(interpol.)	120°
	$= 4$	(ber.)	120°
	$= 5$	(interpol.)	110°
	$= 6$	(interpol.)	110°
	$= 8$	(ber.)	95°, 105°
$m = 1{,}44$	$\alpha = 3$	(ber.)	100°
	$= 4$	(ber.)	120°
	$= 6$	(ber.)	95°, 150°
			95°, 110°
	$= 8$	(ber.)	135°, 160°

Bei kleineren α-Werten sind die Unterschiede der Intensitäten der Minima im Vergleich zu den Intensitätswerten benachbarter Winkel wenigstens nicht allzu groß. Jedoch liegt z. B. für $\alpha = 8$ $(m = 1{,}44)$ bei 160° ein bedeutender Energieabfall vor (Fig. 10). Hieraus folgt, daß Quotientenbildung an beliebigen Stellen gar nicht möglich ist. Der Intensitätswert eines Minimums im Nenner würde den Nebel viel grobteiliger erscheinen lassen, als er wirklich ist, da er ein gestreckteres Strahlungsdiagramm vortäuscht. Außerdem verschiebt sich die Lage und ändert sich die Zahl der Minima von Teilchengröße zu Teilchengröße, so daß man nicht einmal den Verlauf der Intensitätskurve als Funktion der Teilchengröße mit dem Winkelquotienten als Parameter theoretisch zuverlässig festlegen kann, wie sich auch die Krümmung der Kurve unstetig ändert, alles im Zusammenhang mit dem erwähnten oszillatorischen Charakter der Funktion.

Wir sind demnach nicht in der Lage, oberhalb einer gewissen Grenze der Teilchengröße brauchbare Winkelquotienten zur Teilchengrößenbestimmung bilden zu können. Diese Grenze würde beispielsweise bei Solen mit dem Brechungsindex 1,25 bzw. 1,44 nach den Zahlenwerten der Tabellen[24]) je nach der verwendeten Wellenlänge

[24]) Siehe H. Blumer, II, loc. cit. Fußnote 19 und diese Arbeit.

um 500 bis 600 $\mu\mu$ liegen. Dies schließt jedoch nicht die experimentelle Möglichkeit aus, außerhalb dieser Grenze zu Vergleichszwecken an verschiedenen Systemen nach qualitativen Unterschieden zu suchen.

Auf das Vorhandensein einer unteren Grenze der Teilchengröße wurde bereits oben hingewiesen.

Bei diesen Überlegungen wurde vorausgesetzt, daß streng monodisperse Systeme zur Untersuchung vorliegen. Erfahrungsgemäß ist aber die Zusammensetzung hinsichtlich der Teilchengröße von Solen außerordentlich mannigfaltig.

Streng monodispers sind z. B. nach Svedberg's Untersuchungen[25]) die Eiweißkörper, wie aus der scharf definierten Sedimentationsgrenze beim Abzentrifugieren in der Ultrazentrifuge zu folgern ist. H. Remy[26]) bestimmte aus dem Absinken der oberen Grenze einer künstlichen Nebelwolke in strömungsfreier Luft die Teilchengröße von Salmiak- und Schwefeltrioxydnebeln, ein Verfahren, das Gleichteiligkeit des Sols voraussetzt. G. Jander und A. Winkel[27]) beobachteten die gleiche Erscheinung an Eisenoxydrauchen. Umgekehrt gibt die Beobachtung der Sedimentation gerade ein Mittel an die Hand, die Gleichteiligkeit eines Sols zu überprüfen. In der überwiegenden Anzahl der Fälle sind jedoch die Sole heterodispers. Man übersieht sofort, daß die Möglichkeiten der Zusammensetzung im einzelnen unübersehbar sind. Demgemäß schwankt der Charakter der Verteilungskurven: Obere und untere Grenze der Teilchengrößen können eng zusammen oder weit auseinander liegen, ja, es ist sogar möglich, daß gewisse Teilchengrößen zwischen der oberen und unteren Grenze ausfallen oder in der Häufigkeit zurückgehen, daß also zwei oder mehrere Maxima vorhanden sind[28]). Über derartige Feinheiten kann natürlich eine Methode, die von vornherein auf die Beobachtung des einzelnen Teilchens verzichtet (s. o.), nichts aussagen. Man erhält vielmehr eine „mittlere" Teilchengröße. Sie stellt aber nicht einmal eine mittlere Teilchengröße im stereometrischen Sinne vor, da die Änderung der Streulichtintensität der Änderung der Teilchengröße nicht proportional ist. Sie erstreckt sich zwischen Teilchen der Größenordnung 50 und 1000 $\mu\mu$ nach den angeführten Tabellen über etwa fünf Zehnerpotenzen. Der Anteil der Streuung weniger grober Teilchen würde der vieler kleiner entsprechen. Hieraus geht der Einfluß der Teilchengrößenverteilung auf die Gesamtintensität unmittelbar hervor. Es muß zu einer Überlagerung der verschiedenen, den Teilchen nach Größe und Zahl zugehörigen Intensitäten kommen, so daß ein neuer, nicht vorauszusehender Strahlungskörper entsteht.

Es ergibt sich also, daß man an fein- und mitteldispersen Systemen mit Erfolg den Effekt zur Teilchengrößenbestimmung heranziehen kann. Die Bestimmung an grobdispersen Systemen scheitert aber an der Unübersichtlichkeit der Strahlungsdiagramme, die noch durch die polydisperse Struktur der meisten Sole gesteigert wird.

Der nun experimentell gefundene Kurvenverlauf entspricht qualitativ dem, der nach den oben angestellten Betrachtungen zu erwarten war. Je grobteiliger ein Nebel ist, um so gestreckter erscheint der Strahlungskörper und umgekehrt, je feinteiliger, um so bauchiger und gedrungener. Aber die bei gröberen Tröpfchen auftretenden Minima bei Winkeln $> 90^0$ fehlen in den ausgemessenen Kurven. Dies ist verständlich. Man beobachtet ja nicht einen einzelnen Punkt des Strahlungsdiagramms, sondern wegen des Öffnungswinkels des Beobachtungs- bzw. Beleuchtungssystems, ein ganzes Kurvenstück. Man mittelt also durch die Beobachtung an sich schon über eine ganze Anzahl von einzelnen Werten. Außerdem muß man berücksichtigen, daß die untersuchten Systeme polydispers sind. Die Lage der Minima verschiebt sich mit der Änderung der Teilchengröße, so daß durch Überlagerung verschiedener Kurven Minima ausgeglichen werden können. Es läßt sich daher nicht erwarten, daß man derartige Minima, wie sie die errechneten Kurven aufweisen, meßtechnisch erfassen kann. Man beobachtet statt dessen an den gemessenen Kurven Einbeulungen, wie sie im Falle des Trikresylphosphatnebels aus dem Medizinalzerstäuber besonders deutlich in Erscheinung treten (Fig. 19).

Zu einer exakten quantitativen Auswertung sind die Strahlungskurven nicht geeignet. Wenn die Nebel auch Teilchen enthalten, die kleiner als 500 $\mu\mu$ sind, so liegt doch der Hauptanteil der Teilchen entschieden weit außerhalb der diskutierten Grenze.

[25]) The Svedberg, in zahlreichen bekannten Veröffentlichungen.

[26]) H. Remy, Z. allg. anorg. Chem. **138**, 167 (1924).

[27]) G. Jander und A. Winkel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933).

[28]) A. Schmauss und A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid. Sammlung Vieweg, Heft 96, S. 41 (Braunschweig 1929).

Ergebnisse.

1. Die Strahlungsdiagramme von sechs Nebeln, deren Teilchengrößen und Teilchengrößenbereich im Ultramikroskop und nach einer Sedimentationsanalyse festgestellt wurden, werden ausgemessen und verglichen. Je feinteiliger der Nebel ist, um so gekrümmter ist der Kurven- verlauf.

2. Auf Grund der Mie'schen Gleichungen wurden Strahlungsdiagramme für Tröpfchen mit dem Brechungsindex 1,44 für $\alpha = 0{,}4,\ 1,\ 1{,}5,\ 2,\ 2{,}5,\ 3,\ 4,\ 6$ und 8, also unter Berücksichtigung besonders gröberer Tröpfchen, soweit es wegen der schwachen Konvergenz der Reihen möglich ist, berechnet.

3. Die Brauchbarkeit des Mieeffektes zur Teilchengrößenbestimmung in kolloiden Systemen wird untersucht. Zwei Grenzen der Teilchengrößen, eine untere bei etwa 50 $\mu\mu$ und eine obere bei etwa 500—600 $\mu\mu$, je nach der verwendeten Wellenlänge und dem Brechungsindex der Substanz, werden angegeben, innerhalb deren man auf verschiedenen Wegen brauchbare Teilchengrößenbestimmungen ausführen kann. Unterhalb der angegebenen Grenze tritt der Mieeffekt noch nicht auf, oberhalb der anderen verlaufen die Kurven, indem Minima auch bei Winkeln $>90^0$ auftreten, so unübersichtlich, daß der Effekt zur Teilchengrößenbestimmung unbrauchbar wird.

4. Der Einfluß der Polydispersität auf die Strahlungsdiagramme wird diskutiert. Aus gemessenen Kurven läßt sich über den Charakter der Polydispersität nichts aussagen.

Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose, I.

Über die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen.

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken).

(Eingegangen am 25. August 1937.)

1. Einleitung.

Zahlreiche Arbeiten haben sich schon mit dem Verhalten natürlicher und künstlicher Zellulosefasern bei mechanischer Deformation befaßt, und es wurden allgemeine Vorstellungen gewonnen über die dabei stattfindendeOrientierung elementarer Bausteine länglicher Gestalt (Mizelle, Kristallite) und deren Bedeutung für das Verständnis der Erscheinungen.

Daß überdies jedoch vieles unklar geblieben ist und wahrscheinlich auch vieles Unwesentliches zutage gebracht wurde, dürfte zum Teil der Tatsache zugeschrieben werden, daß bisher fast immer mit Objekten komplizierter und unübersichtlicher Feinstruktur experimentiert wurde. Bei den natürlichen Zellulosefasern, mit ihrer vielfach verschiedenen und komplizierten „Bio-Struktur", bedarf das keiner weiteren Erläuterung. Die landläufig zugänglichen Objekte aus regenerierter Zellulose, wie fabrikmäßig hergestellte Kunstseidefäden bzw. Zellulosefolien, haben jedoch ebenfalls, wie es heute wohl klar geworden ist, oft keinen homogenen Feinbau und weisen vielmehr schichtenweise Bezirke höherer und niedrigerer Orientierung auf, wodurch unübersichtliche Verhältnisse entstehen[1]), die sie als Objekte für grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen weniger geeignet erscheinen lassen. Durch einfaches Ausfließenlassen von Viskose aus einer Glaskapillare in einer geeigneten Koagulationsflüssigkeit unter konstantem Druck und Vermeidung jeder Abzugsspannung können nun in jeder Beziehung isotrope Fäden erhalten werden, in denen also die jeweils zu postulierenden, stäbchenförmigen Feinbau-Elemente, Mizelle, Kristallite bzw. Bündel von Fadenmolekülen völlig regellos verteilt liegen und die somit ein gut definiertes Ausgangsmaterial mit homogenem Feinbau darstellen.

Mit in dieser Weise hergestellten, für die wissenschaftliche Untersuchung mehr versprechenden und bisher leider wenig beachteten isotropen Zellulosexanthogenat- und Hydratzellulosefäden haben wir Dehnungs- und Quellungsversuche angestellt, die einen tieferen Einblick in deren Feinbau gestatten.

Diese Objekte und einige ähnliche Versuche mit denselben wurden schon im Jahre 1927 von

---

[1]) Siehe z. B. Preston, J. Soc. chem. Ind. **50**, T. 199 (1931); Klaus, Die Kunstseide **15**, 9, 357 (1933); Succolawsky, Mitt. Dtsch. Forschungsinst. Textilind. Dresden **1**, 6 (1935). Besonders überzeugend wurde das Entstehen einer besser orientierten „Haut" und eines weniger orientierten „Kernes" und deren Einfluß auf das „Kraft-Dehnungs-Diagramm" für Kunstseide dargetan in den Vorträgen von Bredée und van Bergen anläßlich des Cellulose Composiums in Delft (1932): Chem. Weekblad **30**, 51, 55 (1933).

Bungenberg de Jong[2]) beschrieben, haben aber seitdem leider nicht die ihnen gebührende Beachtung gefunden. Diese I. Mitteilung enthält eine theoretische Untersuchung über die Beziehung zwischen der Anisotropie der Quellung und dem Deformationsgrad von Zellulosegelen auf Grund ihres mizellaren Aufbaues. In einer II. Mitteilung soll berichtet werden über experimentelle Untersuchungen zur Prüfung dieser Beziehung und deren Auswertung mit Bezug auf den Feinbau der Hydratzellulose.

2. Allgemeines über die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Orientierungsgrad der Mizelle.

Natürliche sowie die landläufigen künstlichen Zellulosefasern zeigen meistens eine ausgeprägte Quellungsanisotropie, welche mit ihrem Feinbau in engem Zusammenhang stehen muß.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Kunstfäden aus Zellulose beim Befeuchten mit Wasser eine um so geringere Dehnung (Quellung in der Faserachse) aufweisen, je nachdem dieselben unter größerer Streckung gesponnen worden sind bzw. nach der Herstellung gestreckt wurden. Bekanntlich ist auch, wie aus Röntgenaufnahmen klar hervorgeht, die Orientierung der als stäbchenförmig zu betrachtenden mikrokristallinen Feinbauelemente in der Faserachse um so vollständiger, je nachdem der Faden mit größerer Streckung hergestellt wurde[3]).

Es liegt nun nahe, diese beiden Tatsachen unter einen Gesichtspunkt zu bringen und die Quellungsanisotropie als eine Funktion der Teilchenorientierung zu betrachten.

Nimmt man in der Zellulose die Existenz stäbchenförmiger Teilchen an, die selbst anisotrop, und zwar mehr in der Breite als in der Länge, quellen, dann ist der obengenannte Zusammenhang schon klar. Schließen wir uns dabei der heute fast allgemein vertretenen Ansicht an, daß diese Teilchen als (wenigstens zum Teil) gittermäßig geordnete Bündel fadenförmiger „Makromoleküle" zu betrachten sind, so erscheint es mit Rücksicht auf den Bauplan dieser Teilchen auch nahe liegend, denselben ausschließlich oder nahezu ausschließlich eine Quellung senkrecht zur Stäbchenachse zuzuschreiben. Zwar ist das Ergebnis röntgenographischer Untersuchungen an Zellulosefasern, daß (wenigstens in Wasser) nur eine inter- und keine intramizellare Quellung stattfindet und somit die Mizellen selbst nicht quellen[4]), aber wir können unsere Annahme auch dahin deuten, daß die Quellung in Wasser durch Wasseranlagerung hauptsächlich an den Längswänden der Teilchen stattfindet, wo ja die aktiven Atomgruppen liegen und jedenfalls die van der Waals'schen Anziehungskräfte sich vornehmlich auswirken.

Über die endständigen Gruppen der Polyzellobioseketten ist zwar noch sehr wenig bekannt, aber es liegt wohl nichts Gezwungenes darin, um den Anteil derselben an der Wasseraufnahme bei der Quellung als verschwindend zu betrachten, gegenüber der Wasseraufnahme durch die zahlreichen freien Kraftfelder, die sich seitlich an den äußeren Ketten, entlang den Längswänden der Stäbchen, befinden. Übrigens wäre auch schon — wie leicht einzusehen ist — anisotrope Quellung gegeben, wenn ein Faden aufgebaut ist aus stäbchenförmigen, mit der Fadenachse parallel gerichteten Teilchen, an deren gesamter Oberfläche eine gleichmäßig starke Wasserschicht gebunden ist. Die Anisotropie ist dann eine Funktion des Verhältnisses der Länge zum Querschnitt der Stäbchen[5]).

Betrachten wir Quellungsmittel, in denen auch eine intramizellare Quellung stattfindet, dann ist eine ausschließliche Dimensionsänderung quer zur Teilchenachse noch einleuchtender, da ja eine Längenänderung der Hauptvalenzketten selbst ausgeschlossen ist. Wir haben es dann mit einer zweidimensionalen Quellung eines eindimensionalen Hauptvalenzgitters zu tun (vgl. die eindimensionale Quellung des zweidimensionalen Hauptvalenzgitters des Graphits).

Der Einfachheit halber wollen wir nun im folgenden von der Annahme ausgehen, daß stäbchenförmige Elementarteilchen vorliegen, die ausschließlich in der Richtung senkrecht zur Teilchenachse quellen. Das Vernachlässigen einer eventuell ebenfalls noch vorliegenden (jedenfalls viel geringeren) Längenquellung dieser Teilchen ist für unsere Betrachtungen und die daraus abzuleitenden Ergebnisse unwesentlich.

---

[2]) Bungenberg de Jong, Z. physik. Chem., Cohen-Festband (1927), 205.

[3]) Siehe z. B. Bredée, Chem. Weekblad **30**, 51 (1933).

[4]) Katz, Physik. Z. **25**, 321 (1924); Sakurada und Hutino, Kolloid-Z. **77**, 346 (1936), fanden, daß bei frisch dargestellten Gelen auch Wasseranlagerung stattfindet.

[5]) Vgl. Frey, Naturwiss. **15**, 761 (1927). In früherer Zeit ist die Bedeutung der Mizellartheorie für die Deutung der anisotropen Quellung, insbesondere in der botanischen Literatur, mehrfach betont worden. Siehe z. B. die Schriften Steinbrinck's seit dem Jahre 1886. [Zusammenfassung in Biol. Zbl. **26**, 657. 721 (1906) und Schwendener's S.-B. Berl. Akad. **34**, 659 (1881)].

Es ergeben sich daraus folgende Gesichtspunkte:

1. Bei nicht orientierten Gebilden und völlig regelloser Lage der Elementarteilchen liegt isotrope Quellung vor.

2. Sobald eine Orientierung der Teilchen stattgefunden hat, liegt anisotrope Quellung vor und in der Größe der Quellungsanisotropie muß ein Maß vorhanden sein für den mittleren Grad der Orientierung.

3. Fasern mit vollständig in der Faserachse orientierten Elementarteilchen werden nur noch eine Breitenquellung und keine bzw. nahezu keine Längenquellung mehr aufweisen.

Bungenberg de Jong[6]) hat schon nachgewiesen, daß man durch allmähliches Strecken isotroper Zellulosefäden tatsächlich zu Gebilden mit zunehmender Quellungsanisotropie und schließlich zu praktisch nur noch zweidimensional quellenden Fäden gelangen kann.

Es erscheint nun verlockend, auf der Grundlage plausibler Annahmen über den Mechanismus der Deformation zu versuchen, quantitative Beziehungen zwischen dem Maß der Quellungsanisotropie und dem Maß der Deformation (Streckungsgrad) herzuleiten. Durch experimentelle Prüfung dieser Beziehung wäre es dann möglich, ein Urteil über die Richtigkeit des postulierten Deformationsmechanismus zu erhalten und damit einen tieferen Einblick in die Feinstruktur des Materials zu gewinnen.

Erforderlich sind dann:

a) Eine Theorie über den Verlauf der Teilchen-Orientierung als Funktion der Streckung.

b) Eine Theorie über den Verlauf der Quellungsanisotropie als Funktion des jeweils entstandenen Orientierungsgrades.

Die Einführung weiterer Annahmen ist nur zu a) notwendig; zu b) sind dann lediglich noch Rechnungen erforderlich.

Eine Theorie über die Teilchenorientierung als Funktion der Deformation wurde zuerst von Eckling und Kratky[7]) gegeben. Sie geht aus von der Annahme, daß die Teilchen sich wie dünne Stäbchen verhalten, die in einem völlig plastischen Medium eingelagert sind und sich somit unabhängig voneinander bewegen können. Es wird daher die Beschränkung gegeben, daß die Theorie nur auf stark gequollene Gele angewandt werden soll[8]). Da unsere Versuchsobjekte überaus hohe Quellungsgrade von 600 Proz. bis 1200 Proz. aufwiesen, war es berechtigt, diese Theorie zu versuchen. Ihre Anwendung für den Fall isotroper Fäden ist im 3. Abschnitt enthalten.

Bisher wurde die Quellungsanisotropie als Maß des mizellaren Orientierungsgrades noch kaum herangezogen. Wie wir in dieser Folge von Arbeiten zeigen werden, gebührt ihr aber mehr Beachtung und kommt ihrer quantitativen Verfolgung neben den bisher üblichen Hilfsmitteln zur Beurteilung der Teilchenorientierung, der Röntgenoskopie und der Messung der optischen Doppelbrechung sicher ein Platz zu.

3. Die quantitative Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und mechanischer Deformation isotroper Fäden auf Grundlage der Deformationstheorie von Eckling und Kratky.

Die Längenquellung eines Fadens sei $L = (l_q - l_0)/l_0$, die Breitenquellung $B = (b_q - b_0)/b_0$, worin l_0 und b_0 Länge und Durchmesser des Fadens vor, und l_q und b_q dieselben Größen nach der Quellung (bzw. Entquellung) vorstellen.

Das Verhältnis B/L sei das Maß für die Quellungsanisotropie. Bei isotropen Fäden ist somit $B/L = 1$, bei anisotropen Fäden $B/L \neq 1$.

Wir betrachten nun einen isotropen Faden, worin die stäbchenförmigen Elementarteilchen völlig ungeordnet liegen und dessen Quellungsgrad und innere Beschaffenheit den von Eckling und Kratky postulierten Bedingungen[9]) entspricht (siehe Abschnitt I), und wir legen ein geradwinkliges dreiachsiges Koordinatensystem XYZ mit der X-Achse in der Fadenachse. Den ungeordneten isotropen Zustand kann man dann wie folgt beschreiben: Die Wahrscheinlichkeit, daß man auf einer mit der X-Richtung parallelen Linie von 1 cm Länge Teilchen begegnet, deren Teilchenachse einen Winkel α mit X bildet, sei J_0 eine Zahl, die dann für alle Werte von α konstant ist.

Wir machen nun weiter Gebrauch von einer von Eckling und Kratky entwickelten geometrischen Hilfsvorstellung für die dreidimensionale Betrachtung. Nach der von diesen Autoren gegebenen Lagenkugel-Vorstellung (siehe Fig. 1)

[6]) Siehe Fußnote 2.

[7]) Eckling und Kratky, Naturwiss. **18**, 461 (1931); siehe weiter Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); vgl. ibid. **70**, 14 (1935).

[8]) E. und K. haben ihre Theorie für 300 bis 400 Proz. gequollene Filme aus Zelluloseamyloxalat geprüft durch Vergleich mit aus röntgenographischen Messungen entnommenen Daten über den Orientierungsgrad und dabei befriedigende Übereinstimmung gefunden.

[9]) Loc. cit., vgl. auch H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932), 56.

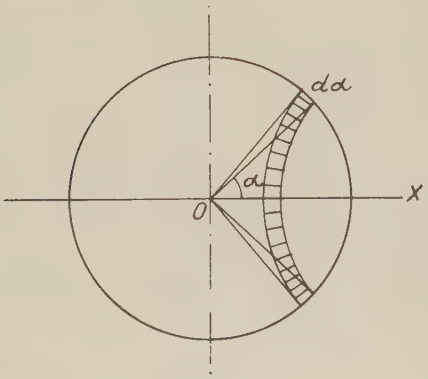

Fig. 1

ergibt sich, daß bei isotroper Lagenverteilung die Anzahl der Stäbchen, die in den Winkelbereich zwischen α und $\alpha+d\alpha$ fallen, mit dem Winkel α gemäß $2\pi \sin \alpha\, d\alpha$ anwächst[10]).

Diese Anzahl ist also:

$$dN = 2\pi \sin \alpha\, d\alpha \cdot J_0. \tag{1}$$

Die gesamte Anzahl der Teilchen, welchen man auf einem streckenden Zentimeter begegnet, ist somit:

$$\int_0^{1/2\pi} 2\pi J_0 \cdot \sin \alpha\, d\alpha = 2\pi J_0 = \sqrt[3]{N}, \tag{1a}$$

wenn N die Teilchenzahl pro ccm darstellt.

Aus (1a) und (1) ergibt sich:

$$dN = \sqrt[3]{N} \cdot \sin \alpha\, d\alpha. \tag{1b}$$

Betrachten wir nun ein einziges Teilchen, dessen Achse einen Winkel α zur X-Richtung macht (siehe Fig. 2). Die Umrisse des ungequollenen Teilchens sind mit ausgezogener, die Umrisse des — ausschließlich in der Breite — gequollenen Teilchens mit gestrichelter Linie dargestellt.

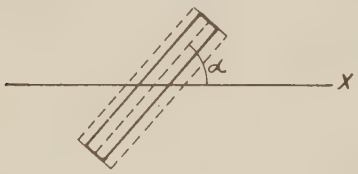

Fig. 2

Der Beitrag des einzelnen Teilchens zur Längenquellung des Fadens (in der X-Richtung) ist $dL = A \cdot \sin \alpha$, worin A eine Konstante ist.

[10]) Kolloid-Z. 64, 213 (1933). Wir verdanken Herrn O. Kratky einige wertvolle briefliche Hinweise für diesen Ansatz zu unserer mathematischen Behandlung, für die wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.

Nach (1b) werden somit dN-Teilchen den Beitrag

$$dN \cdot dL = A \sqrt[3]{N} \cdot \sin^2 \alpha\, d\alpha \tag{2}$$

zur Längenquellung liefern.

Die Längenquellung des ganzen Fadens ist somit:

$$L = \int_0^{1/2\pi} A \sqrt[3]{N} \cdot \sin^2 \alpha\, d\alpha.$$

Stellen wir $A\sqrt[3]{N} = C$, dann ergibt sich:

$$L = C \cdot {}^1/_4\, \pi, \tag{2a}$$

welcher Ausdruck die Längenquellung und somit auch die Breitenquellung B des isotropen Fadens darstellt.

Wenn nun der isotrope Faden von einer Länge l_0 auf eine Länge $l_d = \nu l_0$ (ν = „Streckungsgrad") gedehnt wird, dann ist nach der Theorie von Eckling und Kratky die Verteilungsfunktion der Stäbchenachsen:

$$J_\alpha = J_0 \frac{\nu^3}{[1 + (\nu^3 - 1) \sin^2 \alpha]^{3/2}}. \tag{3}$$

J_α ist die Wahrscheinlichkeit, daß man auf einem streckenden cm Teilchen begegnet mit der Orientierung zwischen α und $\alpha + d\alpha$ zur X-Achse (Dehnungsrichtung). Die Anzahl Teilchen, welche man zwischen α und $\alpha + d\alpha$ antrifft, wird nach (1) gegeben durch:

$$dN = 2\pi \sin \cdot \alpha\, d\alpha \cdot J_\alpha \tag{4}$$

und den Beitrag dieser Teilchen zur Längenquellung durch (4), multipliziert mit $A \sin \alpha$ [vgl. (2)]:

Die totale Längenquellung beträgt somit:

$$L = \int_0^{1/2\pi} 2\pi A J_\alpha \sin^2 \alpha\, d\alpha,$$

oder

$$L = 2\pi A J_0 \int_0^{1/2\pi} \sin^2 \alpha\, (J_\alpha : J_0)\, d\alpha.$$

Die gesamte Anzahl Teilchen pro cm ist bei der Dehnung nicht verändert und beträgt nach (1a) gleich:

$$\sqrt[3]{N} = 2\pi J_0.$$

Es ist also unter Berücksichtigung von (3):

$$\begin{aligned} L &= A \sqrt[3]{N} \int_0^{1/2\pi} \frac{\nu^3 \sin \alpha^2\, d\alpha}{[1 + (\nu^3 - 1) \sin^2 \alpha]^{3/2}} \\ &= C \int_0^{1/2\pi} (J_\alpha : J_0) \sin^2 \alpha\, d\alpha. \end{aligned} \tag{5}$$

in der C eine Konstante ist. Es soll nun noch die Breitenquellung des gestreckten Fadens berechnet werden (siehe Fig. 3).

Alle Stäbchen, welche mit der X-Achse einen Winkel α machen, findet man im „Lagenkugel" (vgl. oben) auf einem Kegelmantel mit dem

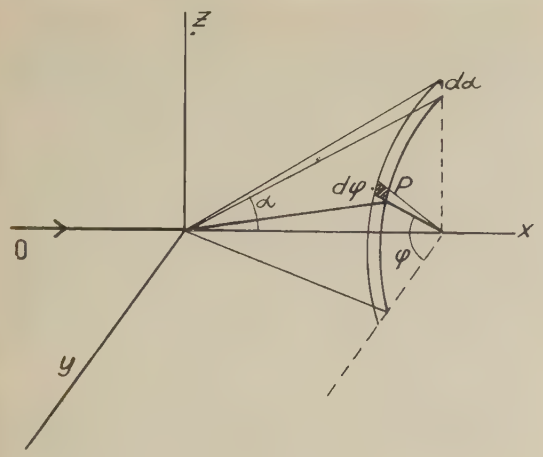

Fig. 3

Öffnungswinkel 2α um die X-Achse. Die Winkel, welche ein gewisses Stäbchen OP mit der Y- und Z-Achse bildet, seien β und γ. Dann ist $\cos\beta = \sin\alpha\cos\varphi$ und $\cos\gamma = \sin\alpha\sin\varphi$ und also bekanntlich $\sin\beta = \sqrt{(1-\sin^2\alpha\cos^2\varphi)}$ und $\sin\gamma = \sqrt{(1-\sin^2\alpha\sin^2\varphi)}$.

Im Winkelintervall zwischen α und $\alpha+d\alpha$ liegen nach (4) insgesamt $dN = 2\pi\sin\alpha J_\alpha\, d\alpha$ Teilchen und davon liegen zwischen φ und $\varphi+d\varphi$: $dN\cdot d\varphi/2\pi$ Teilchen. Ein jedes dieser Teilchen wird sich an der Breitenquellung beteiligen um den Betrag $A\sin\gamma$ und also um $A\sqrt{(1-\sin^2\alpha\sin^2\varphi)}$.

Die totale Breitenquellung ist dann also:

$$B = A\int_0^{1/2\pi}\frac{dN\cdot d\varphi}{2\pi}\sqrt{(1-\sin^2\alpha\sin^2\varphi)},$$

oder unter Berücksichtigung von (4):

$$B = A\int_0^{1/2\pi}\int\sin\alpha J_\alpha\, d\alpha\sqrt{(1-\sin^2\alpha\sin^2\varphi)}\,d\varphi. \qquad (6)$$

Für den elliptischen Integral

$$\int_0^{1/2\pi}\sqrt{(1-\sin^2\alpha\sin^2\varphi)}\,d\varphi$$

findet man durch Reihenentwicklung[11]) den Wert $2\pi(1-0{,}33\sin^2\alpha)$. Der Ausdruck (6) bekommt dann die Gestalt:

$$A\int_0^{1/2\pi}\sin\alpha J_\alpha\cdot 2\pi(1-0{,}33\sin^2\alpha)\,d\alpha.$$

Unter Berücksichtigung daß $2\pi J_0 = \sqrt[3]{N}$ und $\sqrt[3]{N}\cdot A = C$ ist, erhält man:

$$B = C\left[\int_0^{1/2\pi}(J_\alpha:J_0)\sin\alpha\,d\alpha - 0{,}33\int_0^{1/2\pi}(J_\alpha:J_0)\sin^3\alpha\,d\alpha\right], \qquad (7)$$

indem $J_\alpha : J_0$ gegeben ist durch (3).

[11]) Bei den mathematischen Schwierigkeiten bei der Lösung dieser Integrierung wurde der Verfasser in dankenswerter Weise unterstützt durch die Herren Prof. Scheffer und Prof. Biezeno in Delft.

Eine Kontrolle auf die Richtigkeit dieses Ergebnisses hat man in der Bedingung, daß für isotrope Fäden $J_\alpha = J_0$ und $B = L$ sein muß, während L dann nach (2a) $= {}^1/_4\pi C$ gleich $0{,}785\,C$ sein soll.

Für (7) erhält man bei $J_\alpha = J_0$:

$$C\left[\int_0^{1/2\pi}\sin\alpha\,d\alpha - 0{,}33\int_0^{1/2\pi}\sin^3\alpha\,d\alpha\right] = 0{,}78\,C,$$

so daß sich eine gute Übereinstimmung ergibt.

Die Formel (7) läßt sich noch vereinfachen durch die Überlegung, daß bei der Dehnung eines Fadens die Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen sich nicht verändert und also:

$$\int_0^{1/2\pi}2\pi\sin\alpha\,d\alpha\cdot J_0 = \int_0^{1/2\pi}2\pi\sin\alpha\,d\alpha\cdot J_\alpha.$$

Es folgt daraus:

$$\int_0^{1/2\pi}\sin\alpha\,d\alpha = \int_0^{1/2\pi}(J_\alpha:J_0)\sin\alpha\,d\alpha = 1.$$

Es geht dann (7) über in:

$$B = C\,[1-0{,}33\int_0^{1/2\pi}(J_\alpha:J_0)\sin^3\alpha\,d\alpha]. \qquad (8)$$

Als endgültiger Ausdruck für die Quellungsanisotropie ergibt sich dann aus (5) und (8):

$$\frac{B}{L} = \frac{1-0{,}33\int_0^{1/2\pi}(J_\alpha:J_0)\sin^3\alpha\,d\alpha}{\int_0^{1/2\pi}(J_\alpha:J_0)\sin^2\alpha\,d\alpha}. \qquad (9)$$

Durch Substitution von $(J_\alpha : J_0)$ aus (3) erhält man B/L als eindeutige Funktion von dem „Streckungsgrad" ν.

Dieser Ausdruck enthält nur noch die Grundannahme stäbchenförmiger Teilchen, welche ausschließlich in der Breite quellen. Alle weiteren speziellen Eigenschaften dieser Teilchen sowie die die Teilchenzahl enthaltenden Konstanten sind daraus fortgefallen.

Die rein mathematische Berechnung der im Ausdruck (9) vorkommenden Integrale (siehe Fußnote 11) stößt auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Wir haben deshalb den zahlenmäßigen Wert der Integrale jeweils für einen bestimmten Wert von ν nach Gleichung (5) berechnet für $\alpha = 0^0$, $7^1/_2{}^0$, $22^1/_2{}^0$, 30^0, 45^0, 60^0 und 75^0, diese Werte graphisch aufgetragen[12]) und die $f(\alpha)$-Kurven gezeichnet. Die Integration wurde dann durchgeführt durch Ausschneiden und genaues Wiegen der betreffenden Flächen.

[12]) In einigen Fällen, wo der Verlauf der erhaltenen Kurven es wünschenswert machte, wurden noch zwischengelegene α-Werte berücksichtigt.

In Fig. 4 ist als Beispiel die Kurve der Funktion $(J_\alpha : J_0) \sin^2\alpha$ für $\nu = 1{,}3$ schematisch wiedergegeben.

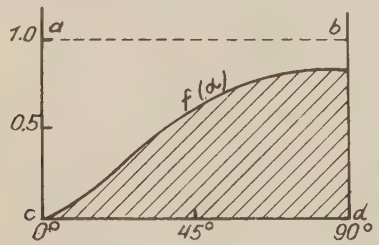

Fig. 4

Die Fläche *abcd* hat darin den Wert $^1/_2\,\pi$. Durch Bestimmung des Verhältnisses der Gewichte der schraffierten Fläche zu dem Gewicht der Fläche *abcd* findet man den numerischen Wert des Integrals. In der Tabelle I sind in der ersten und zweiten Spalte die für verschiedene Werte von der Streckung ν berechneten Werte der Quellungsanisotropie B/L zusammengefaßt[13]).

Tabelle I. Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung nach Formel (9).

ν	B/L	ν nach (10a)	Differenz
1,00	1,00	—	—
1,15	1,09	1,15	0,00
1,30	1,18	1,30	0,00
1,50	1,32	1,52	+0,02
2,00	1,62	1,99	−0,01
3,00	2,34	3,06	+0,06
4,00	3,02	4,02	+0,02
5,00	3,92	5,23	+0,23
8,00	6,20	7,97	−0,03
10,00	7,84	9,73	−0,27

Für die Interpolation sei noch die aus diesen Daten abgeleitete empirische Formel

$$B/L = [(\nu + 14)^2 - 175{,}5] : 49{,}5 \qquad (10)$$

gegeben. Hieraus ergibt sich weiter:

$$\nu = -14 + \sqrt{(175{,}5 - 49{,}5\ B/L)}\,. \qquad (10a)$$

In der dritten Spalte der Tabelle sind die nach (10a) aus B/L zurückgerechneten Werte aufgenommen, womit die Verwendbarkeit von (10) und (10a) zwischen $\nu = 1$ und $\nu = 10$ dargetan ist.

Die nach dem von Eckling und Kratky angenommenen Deformationsmechanismus berechnete Quellungsanisotropie steigt also nur langsam mit dem Streckungsgrad an. Erst zwischen 100 und 200 Proz. Dehnung übersteigt B/L den Wert 2. Bei den von uns untersuchten stark (600—1200 Proz.) gequollenen Zellulose- und Zelluloseexanthogenatfäden steigt nun B/L weit schneller mit ν an. Bei $\nu = 2$ bis 2,4 hört die Dehnungsfähigkeit dieser Objekte überhaupt auf und nähert sich schon L zu 0 und somit B/L dem Wert Unendlich.

Es liegen dann Fäden erheblicher Festigkeit, mit offenbar nahezu vollständig in der Länge orientierten Mizellen vor (deren nähere Beschreibung später erfolgen wird).

Für alle Zellulose- sowie Zellulosexanthogenatgele ist der Deformationsmechanismus nach Eckling und Kratky also vollkommen unbrauchbar. Es ist daraus die wichtige Schlußfolgerung zu ziehen, daß auch in den bis 1200 Proz. gequollenen Zellulosegelen die dieselben aufbauenden Teilchen sich bei mechanischer Deformation nicht unabhängig voneinander bewegen können und ein plastisch aneinander Vorbeifließen und freies sich Drehen der Stäbchen nach der Deformationsrichtung hin hier ausgeschlossen ist. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Teilchen in irgend einer Weise miteinander zusammenhängen und sich verhalten, als ob sie mechanisch miteinander gekoppelt wären[14]). In dieser Weise läßt sich erst verstehen, daß der Orientierungsgrad der Teilchen eine viel schneller anwachsende Funktion der Streckung darstellt.

Es soll nun versucht werden, eine andere Vorstellung von dem Mechanismus der Teilchenorientierung bei der Deformation zu entwerfen.

4. Die quantitative Beziehung zwischen Quellungsisotropie und mechanischer Deformation isotroper Fäden nach der Theorie des kubischen Raumnetzes.

Schon Kratky selbst hat ausdrücklich erwähnt, daß seine Orientierungsformel auf „Zellulosehydrat"-Gele nicht anwendbar ist. Er betrachtet letztere als dafür nicht genügend stark

[13]) Für Hilfe bei der sehr umfangreichen Rechenarbeit sind wir Frl. Stud. E. de Roos und Herrn J. de Booys zu Dank verpflichtet.

[14]) Vgl. auch Kratky, Fußnote 17; H. Mark hat versucht, auf Grundlage der Theorie von Eckling und Kratky die Kraft-Dehnungsdiagramme künstlicher Zellulosefäden zu erklären. Papierfabrikant **30**, 197 (1930); Trans. Faraday Soc. **29**, 6 (1933); Erg. Techn. Röntgenk. **4**, 75 (1934). Die dabei erzielten Ergebnisse müssen heute als überholt betrachtet werden, zumal, wie wir später noch zeigen werden, die Kraft-Dehnungsdiagramme wirklich homogener isotroper Zellulosefäden einen vollständig andersartigen Verlauf aufweisen als die von Mark theoretisch berechneten Kurven.

gequollene Objekte[15]). Aus unserer Arbeit geht aber hervor, daß auch bei sehr stark gequollener Hydratzellulose die ursprüngliche Kratky'sche Betrachtung nicht zutrifft[16]).

Für mäßig gequollene Zellulosehydratfilme hat nun Kratky später[17]) eine andere Deformationsformel gegeben. In diesen Gebilden nimmt er einen größeren gegenseitigen Zusammenhang der Teilchen, eine Art Netzstruktur an. Aus der Betrachtung einer Art Kette von an den Enden miteinander verbundenen Stäbchen (siehe Fig. 5),

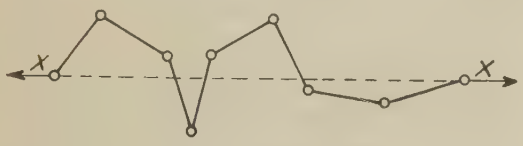

Fig. 5

welche in der X-Richtung gestreckt wird, leitet er eine Beziehung ab zwischen der Streckung ν und der entstandenen Teilchenorientierung[18]). Diese Beziehung ist aber nur auf den zweidimensionalen Fall der Filme anwendbar[19]). Ein Versuch, um eine ähnliche Betrachtung auf Fäden im dreidimensionalen Raum zu übertragen, ist uns mathematisch nicht gelungen. Wir haben daher versucht, ein mathematisch einfacher zu behandelndes Bild zu finden und sind dabei auf die schematische Vorstellung gekommen, welche Bungenberg de Jong[20]) für die Struktur von Zellulosegelen gegeben hat. „Einfachheitshalber" sind hier Stäbchen angenommen, „die an ihren Enden hydrophob sind und mittels dieser zu einem viereckigen Netz zusammenhängen" (Fig. 6a). Bei dem durch Zug deformierten Gel

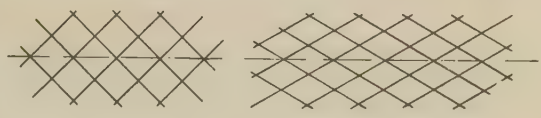

Fig. 6a Fig. 6b

(Fig. 6b) haben die Teilchen ihre Form und ihren Zusammenhang beibehalten, aber das Volum des Gels hat durch die Deformation abgenommen. Übertragen wir diese zweidimensionale Vorstellung auf ein kubisches räumliches Netz und nehmen unendlich dünne Stäbchen an, dann ist leicht zu berechnen, wie die Quellungsanisotropie B/L als Funktion der Streckung ν für ein solches ursprünglich isotropes Gebilde zunehmen muß[21]).

Wählen wir als Streckungsrichtung (X-Richtung) die Raumdiagonale des Kubus, dann findet man mittels einfacher geometrischer Berechnung:

$$\frac{B}{L} = \sqrt{\frac{3+\nu^2}{6-2\nu^2}}. \qquad (11)$$

Die maximale Streckung wird erreicht für $\nu = \sqrt{3}$, wobei die ganze Struktur zu einem einzigen, unendlich dünnen Faden zusammenklappt, und zugleich auch die maximale Teilchenorientierung erreicht worden ist. In Tabelle II sind die für verschiedene ν-Werte aus (11) berechneten B/L-Werte zusammengestellt:

Tabelle II. Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung nach Formel (11).

ν	B/L	ν	B/L
1,05	1,043	1,60	2,52
1,10	1,082	1,65	3,52
1,30	1,29	1,70	5,18
1,40	1,54	1,72	8,6
1,50	1,87	1,732	∞

Charakteristisch für einen derartigen Mechanismus ist nicht nur die mit dem Streckungsgrad im Anfang langsam und dann bald rapid ansteigende Quellungsanisotropie, sondern auch eine beträchtliche Volumenabnahme während der Streckung. Für das obige, einfache, geometrische Bild mit unendlich dünnen Stäbchen berechnet sich das Volumen aus der Formel:

$$\varphi = (3\nu - \nu^3) : 2. \qquad (12)$$

[15]) Die landläufigen künstlichen Zellulosefäden und -filme weisen in frisch dargestelltem Zustande in Wasser fast nie einen höheren Quellungsgrad als etwa 220 Proz. auf. Wie wir später zeigen werden, ist das nicht durch die Eigenart der Zelluloseteilchen begründet, sondern durch die Tatsache, daß diese Objekte bei ihrer Herstellung Deformationen bzw. Spannungen unterworfen werden, die eine Verdichtung des Gefüges herbeiführen.

[16]) Bei Filmen aus Zelluloseamyloxalat haben Eckling und Kratky (loc. cit.) ihre Deformationsformel bestätigen können. Wir kommen später (in der II. Mitteilung) zurück auf die Frage, warum einige Zellulosederivate der Formel nicht und andere ihr wohl folgen.

[17]) Kratky, Kolloid-Z. **68**, 547 (1934); **70**, 14 (1935).

[18]) In Abschnitt 5 kommen wir auf diese Beziehung näher zurück.

[19]) Filme werden von Kratky als zweidimensionale Gebilde behandelt in der Annahme, daß die Mizellen nahezu alle parallel zu der Filmfläche liegen („Ringfaserstruktur").

[20]) Siehe Fußnote 2.

[21]) Wir haben uns hier vorläufig rein formell auf den Standpunkt gestellt, daß die Quellungsisotropie des Gebildes bestimmt wird durch den Winkel, welchen die Stäbchen mit der X-Achse bilden, und daß dieser Winkel bei der Quellung sich nicht merklich verändert. Wie man sich dann überhaupt die Quellung der postulierten Struktur vorzustellen hat, ist eine Frage, auf die wir später in der II. Mitteilung zurückkommen werden.

(φ = relatives Volumen [Volumen nach der Streckung : ursprüngliches Volumen]). Selbstverständlich ist dieses schematische Bild von der Struktur und dem Deformationsmechanismus viel zu einfach. Sowohl die Annahme unendlich dünner Stäbchen als die einer regelmäßigen kubischen Netzstruktur können in Wirklichkeit nicht zutreffen und bedürfen natürlich einer Korrektur.

In der nächsten Mitteilung (II), in der weiter auf den Deformationsmechanismus und den Feinbau der Hydratzellulose eingegangen wird, werden wir aber zeigen, daß das experimentelle Verhalten gestreckter isotroper Fäden sich der Funktion (11) sehr nahe anschließt, während auch, wie nach (12) zu erwarten, bei der Dehnung tatsächlich eine sehr starke Volumenabnahme beobachtet wird.

5. Die Deformation isotroper Filme.

Vollständigkeitshalber seien hier auch noch die auf ähnlicher Grundlage entwickelbaren mathematischen Ausdrücke für die Beziehung zwischen Anisotropie der Quellung und Deformation bei Filmen mit „Ringfaserstruktur" erwähnt (vgl. Fußnote 19).

Den Kratky'schen Fall der plastischen Deformation haben wir für Filme nicht ausgearbeitet. Die von Kratky für Filme aus Hydratzellulose vorgeschlagene Formel (siehe Fußnote 16 und Text zu Fig. 5) führt zu folgender Überlegung:

In einem in der X-Richtung um ν gestreckten isotropen Film trifft man nach dem Kratky-schen Bild nur noch Teilchen an, deren Achsen mit der X-Richtung Winkel bilden zwischen 0 und α_g und dabei ist

$$\nu = {}^1/_2\, \pi \sin \alpha_g/\alpha_g.$$

Durch eine einfache Rechnung findet man weiter

$$\frac{B}{L} = \frac{\sin \alpha_g}{1 - \cos \alpha_g}. \qquad (13)$$

Für das Bild eines zweidimensionalen quadratischen Raumnetzes findet man einen der Formel (11) analogen Ausdruck:

$$B/L = \nu/\sqrt{2 - \nu^2}. \qquad (14)$$

Einige mittels (13) und (14) zu erhaltende numerische Werte sind in der Tabelle III zusammengefaßt.

Messungen der Quellungsanisotropie an deformierten Filmen haben wir nicht durchgeführt, da die Herstellung dazu gut geeigneter Objekte auf Schwierigkeiten stieß.

Tabelle III. Quellungsanisotropie für Filme mit Ringfaserstruktur als Funktion der Dehnung.

Nach Formel (13)		Nach Formel (14)	
ν	B/L	ν	B/L
1,11	1,17	1,10	1,24
1,27	1,63	1,20	1,60
1,41	2,41	1,30	2,34
1,47	3,04	1,40	7,0
1,545	6,3	1,414	∞
1,564	12,7		
ca. 1,58	∞		

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß leicht aus Viskose herzustellende, völlig homogene und isotrope Zellulosexanthogenat- und Hydratzellulosefäden ein für wissenschaftliche Untersuchungen und namentlich Dehnungsversuche gut geeignetes, bisher wenig beachtetes Objekt darstellen.

Auf Grund des Bekannten über den mizellaren Aufbau der Zellulose läßt sich schließen, daß in der Quellungsanisotropie ein bisher fast gänzlich übersehenes Hilfsmittel zur Beurteilung des Maßes der Orientierung der Mizelle gegeben ist, das neben röntgenoptischen Methoden und Messungen der Doppelbrechung einen Platz verdient. Es wird die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Dehnungsgrad isotroper Zellulosefäden abgeleitet:

a) Auf Grundlage der Deformationstheorie von Eckling und Kratky für stark gequollene Objekte, nach der die Mizelle sich unabhängig voneinander bewegen können;

b) auf Grundlage einer schematischen Theorie, nach der die Deformation des Zellulosegels verglichen wird mit der Deformation eines kubischen Raumnetzes, welches aus in den Kubusecken miteinander beweglich verbundenen Stäbchen aufgebaut ist.

In der folgenden Mitteilung wird gezeigt werden, daß bei der experimentellen Prüfung dieser Objekte die unter a) erwähnte Theorie völlig versagt, während die unter b) genannte sich gut bewährt[22]).

* * *

Diese theoretische Arbeit wurde schon vor etwa drei Jahren abgeschlossen. Durch eine in der experimentellen Bearbeitung des Gegenstandes entstandene Verzögerung kommt sie erst jetzt zur Veröffentlichung.

[22]) Vgl. vorläufige Mitteilung: Naturwiss. **25**, 524 (1937).

Dielektrische Messungen an hydrophilen Kolloiden.

II. Brückenmethode zum Messen der dielektrischen Konstante von leitenden Flüssigkeiten.[1])

Von P. J. Denekamp und H. R. Kruyt (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 24. August 1937.)

a) Theoretischer Teil.

Bei der Beurteilung der Eignung verschiedener Methoden zu der in Nr. I[2]) dieser Reihe beschriebenen Untersuchung haben wir vor allem auf folgende Punkte geachtet:

1. Wir wünschen eine nicht zu hohe Frequenz anzuwenden. Denn sowohl polare Teilchen von kolloiden Abmessungen als auch verwickelt gebaute Wassermäntel werden eine relativ hohe Relaxationszeit besitzen. Wollen wir ihren Beitrag zu der Polarisation erfahren, so müssen wir dafür sorgen, daß die Frequenz des Wechselstromfeldes so niedrig ist, daß die Periode, verglichen mit der Relaxationszeit, groß ist $(1/\nu > \tau)$ [3]). Hierzu kommt, daß die Erregung von hochfrequenten Strömen an sich Versuchsschwierigkeiten mit sich bringt, denen wir nach Möglichkeit entgehen wollen.

2. Jede Methode hat eine Grenze, oberhalb der die Leitfähigkeit der Flüssigkeiten störend zu wirken beginnt. Diese Grenze muß bei der zu wählenden Methode so hoch wie möglich liegen.

3. Für jede Messung steht nur eine beschränkte Menge Flüssigkeit zur Verfügung.

4. Weil es uns meist um die Aufspürung kleiner Unterschiede zu tun ist, ist eine ziemlich große Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen notwendig.

5. Im Laufe einiger Stunden muß eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt werden können; dies steht im Zusammenhang mit den freiwilligen Änderungen, denen die zu untersuchenden Flüssigkeiten in ziemlich kurzer Zeit unterliegen.

Wir haben bei unseren Messungen von einer Brückenmethode Gebrauch gemacht. Unsere Wahl fiel auf diese Methode, weil sie gestattet, bei nicht zu hohen Frequenzen Flüssigkeiten von ziemlich beträchtlicher Leitfähigkeit zu untersuchen. Im übrigen genügt sie obengenannten Forderungen. Weitere Vorteile dieser Methode sind:

a) Die dem zu untersuchenden Medium zuzuführende Energie kann sehr klein gehalten werden, wodurch Temperaturzunahme während der Messung vermieden wird.

b) Die Wellenlänge der zu verwendenden Wechselspannung braucht nicht streng konstant zu bleiben, was der Handlichkeit der Methode sehr zugute kommt.

Bezüglich einer ausführlichen kritischen Besprechung verschiedener Methoden zur Messung der D. K.-Werte verweisen wir auf die Dissertation von Denekamp[4]).

Die Anwendung einer Brückenschaltung für Kapazitätsmessungen unter Verwendung von Wechselstrom ist sehr verbreitet. Die Grundlage derartiger Messungen ist analog der Grundlage der Wheatston'schen Brücke der Widerstandsmessungen. An Stelle von Ohm'schen Widerständen r besteht die Brückenkette (a—b—c—d) hier aber in der allgemeinsten Form aus komplexen Widerständen Z (Fig. 1a). Die Brücke b—d bleibt stromlos, wenn in den Punkten b und d Phase und Amplitude des Wechselstroms gleich sind, was z. B. dadurch festzustellen ist, daß ein

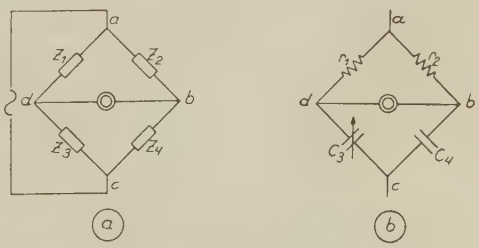

Fig. 1. Brückenschaltungen.
a) Allgemeines Schema.
b) Messung von reinen Kapazitäten.

[1]) Die Messungen, die in dieser Veröffentlichung beschrieben werden, wurden in den Jahren 1932—1933 ausgeführt, so daß hierbei noch nicht von den neuesten Ergebnissen auf diesem Gebiete für die D. K.-Messung Gebrauch gemacht wurde. Bei der Ausarbeitung dieser Veröffentlichung haben uns die Herren J. Th. G. Overbeek und H. Kunst große Dienste geleistet, für die wir ihnen hier unseren Dank aussprechen.

[2]) P. J. Denekamp und H. R. Kruyt, Kolloid-Z. **81**, 62 (1937).

[3]) Verwendete Zeichen und Abkürzungen: C Kapazität; C_0 dieselbe im Vakuum (bzw. in Luft); C_x zu bestimmende Kapazität; c Kapazität, Lichtgeschwindigkeit, Konzentration (in Mol/L.); I Stromstärke; j $\sqrt{-1}$; L_1 Selbstinduktion; R Widerstand; r dgl., Abstand; Z Widerstandsoperator; ε Dielektrizitätskonstante; $\varkappa$ Leitfähigkeit; λ Wellenlänge; ν Frequenz; τ Relaxationszeit; ω Kreisfrequenz $(= 2\pi\nu)$; $-_x$ Index des Flüssigkeitskondensators; $-_c$ Index des Kompensationswiderstandes; $\sim$ in Größenordnung von; D. K. Dielektrizitätskonstante; mmol 0,001 g-Molekül (für 1 Liter); n normal.

[4]) P. J. Denekamp, Dissertation (Utrecht 1933).

zwischen b und d geschaltetes Telephon schweigt[5]). Dies ist der Fall, wenn

$$Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3. \qquad (1)$$

Dieser Gleichgewichtsbedingung muß also sowohl durch die reellen als auch durch die imaginären Teile der komplexen Widerstände Z genügt werden. Dies bedeutet, daß hier zwei voneinander unabhängige Voraussetzungen für ein Gleichgewicht bestehen, denen gleichzeitig genügt sein muß.

Eine einfache Schaltung für die Messung von Kapazitäten ist in Fig. 1b dargestellt. Z_1 und Z_2 sind hier reine Ohm'sche Widerstände, Z_3 und Z_4 rein kapazitative Widerstände (Kondensatoren). Wir haben also: $Z_1 = r_1$; $Z_2 = r_2$; $Z_3 = 1/j\omega C_3$; $Z_4 = 1/j\omega C_4$; und als Gleichgewichtsbedingung $r_1/r_3 = C_4/C_3$. Wenn das Verhältnis der Widerstände neben dem Wert einer der Kapazitäten bekannt ist, ist die andere Kapazität hieraus zu berechnen.

Für die Messung dielektrischer Konstanten kann man als unbekannte Kapazität (z. B. C_4) einen Flüssigkeitskondensator einschalten, dessen Kapazität nacheinander leer und gefüllt mit dem zu untersuchenden Medium gemessen wird. Dies ist indes nur dann möglich, wenn der betreffende Stoff sehr gut isoliert. Besitzt das Medium ein merkliches Leitvermögen, so wirkt der Flüssigkeitskondensator nicht mehr als rein kapazitativer, sondern als komplexer Widerstand. Hierdurch kann mit dieser Schaltung der Gleichgewichtsbedingung (1) nicht mehr genügt werden; variiert man z. B. C_3, so findet man zwar einen Punkt von minimaler Stromstärke in der Brücke b—d, kann aber die Brücke niemals vollständig stromlos machen (d. h. das Telephon niemals ganz zum Schweigen bringen). Um nun die Messung von schwachleitenden Flüssigkeiten dennoch möglich zu machen, hat Nernst[6]) den variablen Kondensator C_3 ebenfalls mit einem „Leck" versehen, indem er damit einen regulierbaren kapazitätsfreien Widerstand r_3 parallel schaltete (Fig. 2). Er verwendet dafür einen Flüssigkeitswiderstand. Es ist dann stets möglich, durch gleichzeitige Regelung von C_3 und r_3 einen scharfen Nullpunkt zu finden. Wir haben ja $Z_1 = r_1$; $Z_2 = r_2$; $1/Z_3 = 1/r_3 + j\omega C_3$; $1/Z_4 = 1/r_4 + j\omega C_4$. Gleichgewichtsbedingung ist: $r_1(1/r_3 + j\omega C_3) = r_2(1/r_4 + j\omega C_4)$, woraus folgt: $r_1/r_3 = r_2/r_4$ und $r_1/r_2 = C_4/C_3$.

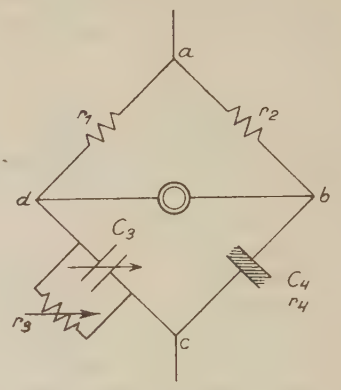

Fig. 2
Brückenschaltung für die Messung der D.K. von schwachleitenden Flüssigkeiten.

Man mißt hier also stets gleichzeitig den Widerstand und die Kapazität.

Anfangs verwendete Nernst audiofrequenten Wechselstrom ($\nu \sim 1000$). Man kann ohne Schwierigkeit einsehen, daß bei dieser niedrigen Frequenz sogar eine geringe Leitfähigkeit bald störend wirken muß, weil die Flüssigkeitszelle dann anfängt, einen nahezu reinen Ohm'schen Widerstand zu bilden. Wir können uns hiervon auf folgende Weise ein quantitatives Bild machen[7]):

Ein Flüssigkeitskondensator, der, gefüllt mit einer Flüssigkeit von der D.K. ε eine Kapazität C besitzt, hat einen Widerstand

$$R = \varepsilon/4\,\pi\varkappa C \cdot 10^{-12}. \qquad (2)$$

(Hierin bedeutet $\varkappa$ die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in $\mathrm{Ohm^{-1}cm^{-1}}$; C wird in Farad ausgedrückt.)

Wir können den Kondensator somit als eine ideale Kapazität C, überbrückt durch einen Ohm'schen Widerstand R, ansehen. Wenn nun an die Elektroden des Kondensators eine Wechselspannung angelegt wird (Fig. 3), so fließt durch den Kondensator ein Wechselstrom I, den wir in einen Verschiebungsstrom (I_C) und in einen Leitungsstrom (I_R) zerlegen können. Für das Verhältnis dieser Stromteile gilt:

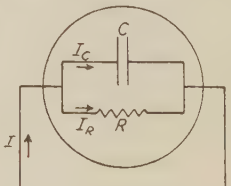

Fig. 3. Flüssigkeitskondensator (schematisch).

$$\frac{I_R}{I_C} = \frac{\frac{4\pi\varkappa C}{\varepsilon} \cdot 10^{12}}{2\pi\nu C} = \frac{2\varkappa}{\varepsilon\nu} \cdot 10^{12}. \qquad (3)$$

[5]) Wir nennen die ganze Aufstellung Brückenschaltung, die Kette a—b—c—d Brückenkette, die Kette b—d Brücke. Die Ketten a—b, b—c, c—d und d—a nennen wir die Zweige der Brückenkette. Wenn die Brücke b—d stromlos ist, ist die Brückenkette im Gleichgewicht.

[6]) W. Nernst, Z. physik. Chem. **14**, 622 (1894).

[7]) Vgl. M. Wien, Physik. Z. **31**, 793 (1930).

Für die Frequenz $\nu = 1000$ und die dielektrische Konstante $\varepsilon = 25$ (Äthylalkohol) finden wir, daß bereits bei einer Leitfähigkeit von $= 1{,}2 \cdot 10^{-8}$ das Verhältnis $I_R/I_C = 1$ wird und somit der Ohm'sche Widerstand und der kapazitative Widerstand des Flüssigkeitskondensators gleich groß sind. Man mißt dann Widerstand und Kapazität mit gleicher Schärfe. Steigt $\varkappa$ auf $6 \cdot 10^{-8}$, so wird $I_R/I_C = 5$; in diesem Falle ist die Empfindlichkeit der Kapazitätsmessung nur noch $^1/_5$ der der Widerstandsmessung.

Weil also die Grenze der Brauchbarkeit der Methode bei Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 10^{-8} liegt, ging Nernst[8]) dazu über, höhere Frequenzen anzuwenden, wodurch die Verhältnisse günstiger werden, wie man aus Formel (3) ersieht. Hertwig[9]) und Joachim[10]) haben die Methode weiter ausgearbeitet; der letztere wendete hierbei zuerst einen Lampengenerator an. Nernst warnte bereits vor den Fehlern, die durch die Selbstinduktion der Verbindungsdrähte verursacht werden können, Fehler, die bei zunehmender Leitfähigkeit der Lösungen stets mehr in den Vordergrund treten. Die Werte, die er bei $\lambda = 62{,}5$ m für verdünnte Kaliumchloridlösungen findet und die auf eine geringe Erhöhung von D. K. hinweisen würden, gibt er daher auch unter allem Vorbehalt wieder.

Eine ausführliche theoretische Besprechung der Methode und ihrer Fehler wird von Skancke und Schreiner[11]) in Verbindung mit ihren Messungen der D. K. von verdünnten Elektrolytlösungen gegeben. Leider haben diese Bearbeiter ihre Berechnungen in einer unnötig verwickelten und undurchsichtigen Form mitgeteilt. Sie geben ihren Betrachtungen einen Schein von Exaktheit durch Berücksichtigung verschiedener sekundärer Faktoren (gegenseitige Induktion zwischen den verschiedenen Brückenteilen), die aber im Laufe der Berechnung wieder verlassen werden. Diesem Umstande ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, daß spätere Untersucher von der von Skancke und Schreiner gewonnenen wichtigen Erkenntnis meist keinen Gebrauch gemacht haben. Wir haben unten die betreffenden Berechnungen auf die einfachste Form zurückgeführt.

Die Anordnung ergibt sich aus Fig. 4. R_1 und R_2 sind gleiche Widerstände. C_1 ist ein fester, C_2 ein variabler Kondensator. c_1 und r_1 stellen Kapazität und Widerstand eines Flüssigkeitskondensators vor, c_2 und r_2 die eines Kompensations-(Flüssigkeits-)Widerstandes. L_1 und L_2 sind die Selbstinduktionen der Verbindungsdrähte a—b bzw. b—c. In der Brücke b—d befindet sich ein Indikator i.

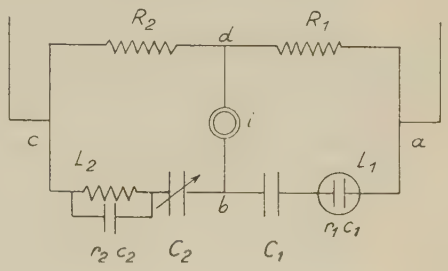

Fig. 4. Anordnung nach Skancke und Schreiner.

Nennen wir die gesamten Widerstandsoperatoren der Ketten a—b und b—c, Z_1 bzw. Z_2, so gilt als Gleichgewichtsbedingung: $Z_1 = Z_2$.

Nun ist

$$Z_1 = j\omega L_1 + \frac{r_1}{p_1} - j\omega\frac{r_1^2 c_1}{p_1} - j\frac{1}{\omega C_1}.$$

$$Z_2 = j\omega L_2 + \frac{r_2}{p_2} - j\omega\frac{r_2^2 c_2}{p_2} - j\frac{1}{\omega C_2}.$$

Hierin bedeutet $p_1 = 1 + (\omega r_1 c_1)^2$ und $p_2 = 1 + (\omega r_2 c_2)^2$. ω ist die Kreisfrequenz $(= 2\pi\nu)$; die Wellenlänge betrug bei diesen Versuchen 345 m.

Setzt man nun nacheinander die reellen und die imaginären Teile von Z_1 und Z_2 einander gleich, so findet man

$$\frac{r_1}{p_1} = \frac{r_2}{p_2} \tag{4}$$

und

$$L_1 - \frac{r_1^2 c_1}{p_1} - \frac{1}{\omega^2 C_2} = L_2 - \frac{r_2^2 c_2}{p_2} - \frac{1}{\omega^2 C_2}$$

woraus für die zu bestimmende Kapazität c_1 des Flüssigkeitswiderstandes folgt:

$$c_1 = p_1\frac{C_1 - C_2}{\omega^2 r_1^2 C_1 C_2} + p_1\frac{L_1 - L_2}{r_1^2} - \frac{p_1}{p_2}\frac{r_2^2}{r_1^2}C_2. \tag{5}$$

Man kann jetzt p_2 ohne meßbaren Fehler gleich 1 setzen, wodurch (4) übergeht in

$$r_1/p_1 = r_2 \tag{4'}$$

und in

$$c_1 = p_1\frac{C_1 - C_2}{\omega^2 r_1^2 C_1 C_2} + p_1\frac{L_1 - L_2}{r_1^2} - \frac{C_2}{p_1}. \tag{5'}$$

Das zweite und dritte Glied von (5') tragen den Charakter von Korrektionen. Das zweite wird verursacht durch unsymmetrische Aufstellung, wodurch $L_1 \neq L_2$ (ein einziges Zentimeter Unterschied in der Drahtlänge hat hier bereits einen bedeutenden Einfluß); das dritte

[8]) W. Nernst, Ann. Physik. (N. F.) **60**, 600 (1897).
[9]) W. Hertwig, Ann. Physik. **42**, 1099 (1913).
[10]) H. Joachim, Ann. Physik **60**, 570 (1919).
[11]) S. Skancke und E. Schreiner, Physik. Z. **28**, 597 (1927).

hängt mit der nicht zu vernachlässigenden Kapazität c_2 des Kompensationswiderstandes zusammen.

Bei dem ersten Durchlesen des Artikels von Skancke und Schreiner erhält man den Eindruck, als wenn diese Korrektionen besonders berechnet in Rechnung gebracht seien; es wird dann für Lösungen von Lithiumchlorid von 0,001 bis 0,005 n eine geringe lineare Abnahme der D. K mit der Konzentration gefunden. Man fragt sich aber, auf welchem Wege es möglich gewesen ist, L_1—L_2 besonders zu bestimmen. Der Artikel teilt hierüber nichts mit. Bei näherem Zusehen erhebt sich denn auch die Vermutung, daß dies nicht geschehen ist. Man hat offenbar einen Wert für L_1—L_2 derart angenommen, daß die Werte für c_1, die unkorrigiert auf einer krummen Linie liegen, nach Anbringung der Korrektion so gut wie möglich eine gerade Linie bilden. (Das letzte Korrektionsglied c_2/p_1, das nach den Angaben der Größenordnung 0,05 cm werden kann, ist überhaupt nicht berücksichtigt, trotzdem werden die Werte von c_1 bis zu 0,01 cm genau angegeben!)

Aus dem vorstehenden folgt, daß die von Skancke und Schreiner gefundenen Werte auf der Voraussetzung beruhen, daß die D. K. von verdünnten 1—1wertigen Elektrolytlösungen linear mit der Konzentration verläuft.

Dieselben Bearbeiter haben auch eine etwas abgeänderte Methode angewendet. Sie haben nämlich die Länge der Verbindungsdrähte *a*—*b* und *b*—*c* geändert, bis sie eine gradlinige Änderung der D. K. mit der Konzentration fanden. Sie nahmen an, daß dann $L_1 = L_2$ war, so daß die gefundenen Werte die wahre D. K. vorstellten. In seinem Wesen ist dies dasselbe Verfahren wie das erstgenannte.

Die vorausgesetzte Annahme eines linearen Verlaufes der D. K., die allen diesen Messungen zugrunde liegt, ist keineswegs unanfechtbar; dies folgt bereits aus den Beobachtungen selbst. Denn wenn die Verbindungsdrähte so dimensioniert sind, daß für Lithiumchlorid und Kaliumchlorid ein gradliniger Verlauf der D. K. gefunden wird, ist dies, wie sich zeigt, für höherwertige Elektrolyte in demselben Konzentrationsgebiet (bis 0,005 n) nicht mehr der Fall.

Es bleibt indes das Verdienst von Skancke und Schreiner, auf die groben Fehler hingewiesen zu haben, die durch die Selbstinduktion der Verbindungsdrähte verursacht werden können.

Skancke und Schreiner haben noch die Aufmerksamkeit auf verschiedene andere, bei Brückenmessungen zu beachtende Vorsichtsmaßregeln gelenkt. Gleichfalls kann auf einen Vortrag von Wien[12]) verwiesen werden, der den Nachdruck auf die Tatsache legt, daß Änderung eines Elementes der Brückenketten beinahe stets mit einer Änderung eines oder mehrerer anderer Elemente gepaart geht. So besitzt z. B. jeder Widerstand einige Kapazität und Selbstinduktion; jede Änderung des Widerstandes bringt also gleichzeitig eine größere oder kleinere Änderung an Kapazität und Selbstinduktion mit sich. Debye machte in der hieran anschließenden Diskussion die Bemerkung, daß man streng genommen während der Messungen die Potentialverteilung in der gesamten Kette konstant halten müsse, erstens wegen der Querkapazität zwischen den Brückenteilen untereinander, zweitens wegen der Kapazität gegenüber der Umgebung. Alle diese Fehler treten um so mehr in den Vordergrund, je höher die Frequenz des verwendeten Wechselstroms ist.

Sack[13]) machte Gebrauch von einer Brückenmethode, um zur Prüfung seiner theoretischen Betrachtungen die D. K. von verdünnten Elektrolytlösungen (bis zu einer Konzentration von 1,3 mmol/L.) zu messen. Genaue Angaben über die benutzte Anordnung fehlen. Man ersieht nicht, ob der Einfluß der Verbindungsdrähte berücksichtigt worden ist. Auch der Fehler durch Parallelschaltung von Kapazitäten kann hier eine Rolle gespielt haben. Aus den Ergebnissen ist dies nicht zu entnehmen, weil die Messungen wenig genau sind und die einzelnen Werte eine starke Streuung zeigen.

Weiter hat Errera[14]) nach dieser Methode die D. K. von Vanadiumpentoxydsolen untersucht. Er fand eine erstaunlich starke Zunahme der D. K. mit der Solkonzentration (ein 1,4proz. Sol besitzt eine D. K. von ~400). Weil die Leitfähigkeit dieser Sole sehr gering ist und die zu messenden Unterschiede in der D.K. groß sind, haben etwaige Fehler hier wenig Einfluß auf das allgemeine Ergebnis. Errera teilt aber mit[15]), daß bei Leitfähigkeiten über $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ beträchtliche Abweichungen auftreten.

Kürzlich hat Errera[16]) die Dispersion der D.K. von Eiweißlösungen untersucht und dabei für das Gebiet der langen Wellen (300—30000 m) von einer Brückenmethode Gebrauch gemacht. Die Leitfähigkeit der (isoelektrischen) Sole war gering, so daß hierdurch wahrscheinlich keine

[12]) M. Wien, loc. cit.
[13]) H. Sack, Physik. Z. **28**, 199 (1927).
[14]) J. Errera, Kolloid-Z. **31**, 58 (1922); **32**, 157, 240, 373 (1923).
[15]) J. Errera, Kolloid-Z. **32**, 157 (1923).
[16]) J. Errera, J. chim. physique **29**, 577 (1932).

Fehler verursacht waren. Überdies hat Errera zur Kontrolle stets die D.K. von Wasser gemessen, das auf gleiche Leitfähigkeit gebracht war wie die betreffenden Sole, er fand hierbei keine Abweichungen. Bezüglich der von Errera erhaltenen Resultate wird übrigens auf Nr. I dieser Reihe verwiesen.

Zum Schluß erwähnen wir die Untersuchung von Fricke und Havestadt[17]) über die D. K. von Metalloxydsolen und -suspensionen. Auch hierbei wurde eine Brückenmethode ($\lambda = 450$ m) benutzt. Es zeigte sich, daß verdünnte Kaliumchloridlösungen, mit dieser Apparatur gemessen, mit zunehmender Konzentration eine (scheinbar) stark abnehmende D.K. zeigten, dieser Verlauf kommt vollständig überein mit dem der unkorrigierten Ergebnisse von Skancke und Schreiner (vgl. oben). Fricke und Havestadt haben bei Offenlassung der Ursache dieser Abweichung geglaubt, alle Fehler dadurch eliminieren zu können, daß sie die D.K. eines jeden Sols auf die einer Kaliumchloridlösung von gleich großer Leitfähigkeit bezogen. Ein gegen diese Methode anzubringender Einwand wird auf S. 162 besprochen.

Havestadt und Fricke haben auch den Verlauf der D.K. beim Gelatinieren eines Gelatinesols verfolgt, sie fanden in Übereinstimmung mit unserer eigenen Erfahrung eine Abnahme (vgl. Nr. I).

Nach Abschluß dieser Untersuchung wurde von E. Fischer[18]) noch eine Brückenmethode veröffentlicht, bei der er durch einen sehr gedrungenen Bau des ganzen Apparates die durch die Selbstinduktion der Verbindungsdrähte verursachten Fehler auf ein Minimum zu beschränken trachtet. Seine Ergebnisse an Elektrolytlösungen bis zu 0,005 n stehen in Übereinstimmung mit der Theorie von Debye und Falkenhagen[19]).

b) Versuchsteil.

Die bei unseren eigenen Messungen angewendete Schaltung ist schematisch in Fig. 5 wiedergegeben.

Z ist ein Röhrengenerator („Sender"), der eine Wechselspannung von einer Frequenz $\nu \sim 10^6$ ($\lambda \sim 300$ m) erregt. In den Brückenketten befinden sich vier gleiche variable Luftkondensatoren C_{1-4}. An C_1 kann der in einem Thermo-

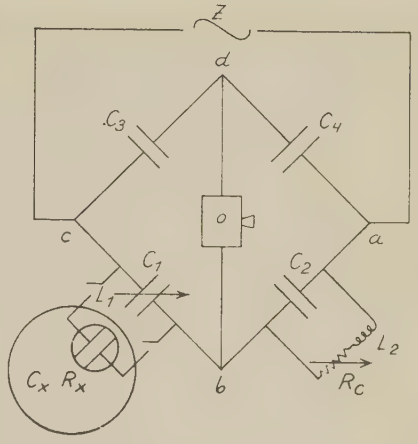

Fig. 5. Verwendete Anordnung (Schema).

staten befindliche Flüssigkeitskondensator C_x parallel geschaltet werden, sein Widerstand ist R_x. Die Verbindungsdrähte zwischen C_1 und C_x besitzen eine Selbstinduktion L_1. Zur Kompensation der Leitfähigkeit des Flüssigkeitskondensators ist an den Kondensator C_2 parallel geschaltet ein variabler kapazitätsfreier Flüssigkeitswiderstand R_C eine auswechselbare kleine Selbstinduktionsspule L_2. O ist ein Überlagerungsempfänger, hierin wird auf die Frequenz ν des Senders eine Frequenz ν_1 superponiert, so daß der Überlagerungston $\nu_1 - \nu$ in dem hörbaren Gebiet liegt und nach Gleichrichtung in einem Telephon wahrgenommen werden kann. Wenn die Brükkenkette im Gleichgewicht ist, ist die Brücke stromlos und der Übergangston verschwindet.

Eine Messung verläuft — grundsätzlich — wie folgt: Zuerst wird der Flüssigkeitskondensator ausgeschaltet und die Brücke durch Regelung von C_1 und R_c ins Gleichgewicht gebracht. (Theoretisch muß R_c hierbei unendlich groß gemacht werden, weil C_1 ein idealer Kondensator ist; in Wirklichkeit muß man mit Rücksicht auf die nicht vollständige Isolierung R_c einen endlichen Wert geben.) Der Stand von C_1 wird abgelesen. — Alsdann wird $C_x(R_x)$ eingeschaltet; C_1 und R_c werden nun soweit vermindert, bis erneut Gleichgewicht erreicht ist. Der Unterschied zwischen den beiden Werten von C_1 ist dann gleich C_x.

Dies alles gilt, solange der Widerstand R_x des Flüssigkeitskondensators hoch ist. Bei unseren Messungen ist dies aber in der Regel nicht der Fall. Die Selbstinduktion L_1 der Zuführungsdrähte beginnt dann im Endergebnis eine Rolle zu spielen; man mißt eine scheinbare Kapazität C_x, die nicht mit der wahren Kapazität übereinstimmt. Man kann diesen Einfluß durch genaue Regelung von L_2 ausschalten. Dies kann nur

[17]) L. Havestadt und R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 357 (1930); R. Fricke und L. Havestadt, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 120 (1931); R. Fricke, Kolloid-Z. **56**, 166 (1931).

[18]) E. Fischer, Physik. Z. **36**, 585 (1935).

[19]) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Z. **29**, 121, 401 (1928).

dadurch geschehen, daß man die Apparatur mit leitenden Flüssigkeiten von bekannter dielektrischer Konstante eicht. Wir wählten dafür Kaliumchloridlösungen, und zwar bis zu Konzentrationen von $^1/_2$ mmol/L. Nach einer kritischen Betrachtung der verschiedenen Werte, die für die D.K. dieser verdünnten Kaliumchloridlösungen gefunden wurden, glaubten wir annehmen zu dürfen, daß die D.K. dieser Lösungen nur sehr wenig von der des Wassers abweicht Diese Meinung beruht auf den theoretischen Betrachtungen von Debye und Falkenhagen[20]), gestützt durch alle neueren Versuchsergebnisse[21]). Wir regelten jetzt L_2 so, daß für Kaliumchloridlösungen von verschiedener Konzentration dieselbe D.K. gefunden wurde wie für reines Wasser. Streng genommen ist also die D.K. der untersuchten Lösungen bezogen auf die D.K. von Kaliumchloridlösungen von gleicher Leitfähigkeit. Für die am stärksten leitenden Lösungen, die wir verwendet haben, ist der Unterschied zwischen den relativen und den absoluten Werten am höchsten, $1^0/_{00}$. Wir haben nicht versucht, hierfür eine Korrektion anzubringen, weil der Unterschied von derselben Ordnung ist wie der Beobachtungsfehler. Die Ergebnisse der Untersuchung können hierdurch in keinem Falle beeinflußt sein.

Die oben entworfene Anordnung wurde gewählt, weil hierbei C_x direkt mit C_1 verglichen werden kann und man also von dem konstanten oder nichtkonstanten Verhältnis zwischen C_3 und C_4 unabhängig ist. Für eine theoretische Analyse erweist sich die Schaltung aber als ungünstig; eine Berechnung des Einflusses der Leitfähigkeit auf die gemessene scheinbare D. K. (analog der Berechnung von Skancke und Schreiner) ist hier nicht ausführbar. Praktisch zeigt sich, daß die scheinbare Kapazität auf sehr zusammengesetzte Weise von der Leitfähigkeit abhängig ist. Durch Regelung von L_2 können die diesbezüglichen Abweichungen für ein beschränktes Gebiet neutralisiert werden; bei höheren Leitfähigkeiten bleiben aber stets Abweichungen bestehen. Wir müssen uns auch aus diesen Gründen auf das Gebiet der niedrigen Leitfähigkeiten beschränken.

Vom theoretischen Standpunkte aus scheint für höhere Leitfähigkeiten eine Aufstellung nach Fig. 2 günstiger zu sein, obwohl auch hier noch Verwickelungen auftreten. Wir hatten nicht mehr Gelegenheit, diese Anordnung praktisch zu versuchen. Die Schaltung nach Skancke und Schreiner ist theoretisch die durchsichtigste, aber die praktische Ausführung der Messungen wird hier sehr umständlich, weil sie für Reihenmessungen ungeeignet ist. Bei allen diesen Anordnungen bleibt man übrigens an relative Messungen gegenüber Elektrolytlösungen von gleicher Leitfähigkeit gebunden; überdies stößt man bei jeder Brückenmethode auf die Schwierigkeit, daß mit zunehmender Leitfähigkeit die Empfindlichkeit der Kapazitätsmessung abnimmt.

Der Sender besteht aus einer rückgekoppelten Triode (Fig. 6). Die Schaltung ist die nach Maske[22]), durch die eine genügend konstante Wellenlänge verbürgt wird, unbeeinflußt durch

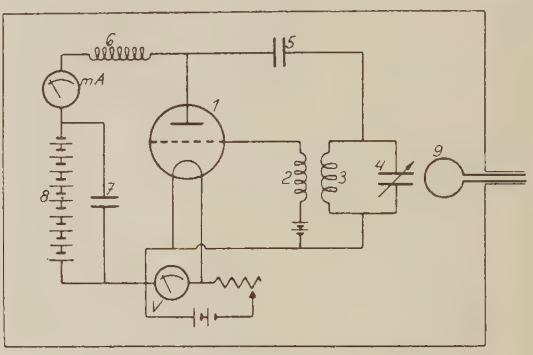

Fig. 6. Schaltung des Senders.
1 Generatorröhre; 2 und 3 Spulen von 25 Windungen; 4 Variabler Kondensator von 500 $\mu\mu F$; 5 Kondensator von 200 $\mu\mu F$; 6 H. F. Drosselspule; 7 Kondensator von 0,01 μF; 8 Hochspannungsakkumulatoren (100—120 Volt); 9 Induktive Koppelung mit der Brückenkette (1 Windung).

geringe Schwankungen in Anodenspannung und Glühstrom. Der Glühstrom wird geliefert von zwei Akkumulatoren, die Anodenspannung durch sechs Plattenstromakkumulatoren. Die Koppelung mit der Brückenkette ist induktiv, und zwar durch Zwischenlegung einer einzigen Drahtwindung.

Im Laufe der Versuche zeigte sich, daß es notwendig war, eine direkte Einwirkung des Senders auf den Empfänger auszuschließen. Hierzu wurde der gesamte Sender mit Akkumulatoren, Milliampère- und Voltmeter in einen gut geschlossenen, geerdeten Metallkasten eingebaut und in einigem Abstand (2 m) von der weiteren Apparatur aufgestellt. Die Verbindung mit der Brückenkette wurde durch ein zweiadriges Bleikabel zustande gebracht, dessen Mantel an den Kasten angelötet wurde.

[20]) Vgl. H. Falkenhagen, Electrolytes (Paris 1934), 226ff.

[21]) Vgl. H. Falkenhagen, Electrolytes 243ff.; W. M. Mazee, Diss. (Amsterdam 1935); J. W. Williams und O. M. Arnold, Acta Phys. Chem. URSS. **3**, 619 (1935).

[22]) F. Maske, Physik. Z. **30**, 197 (1929).

Die Brückenkette war nach Fig. 7 aufgebaut. In den vier Zweigen befanden sich vier gleiche variable Kondensatoren von 100 $\mu\mu$ F mit halbkreisförmigen Platten. Drei davon blieben in fester Stellung. Als vierter Kondensator (C_1) wurde ein Exemplar ausgesucht, das völlig frei war von Spielraum in der Achse („toter Gang"); dieser diente als Ablesekondensator und war versehen mit einer fein gravierten Skaleneinteilung und einem Einstellknopf, dessen Bewegung mit Verlangsamung auf die Achse übertragen wurde („Feinregelung").

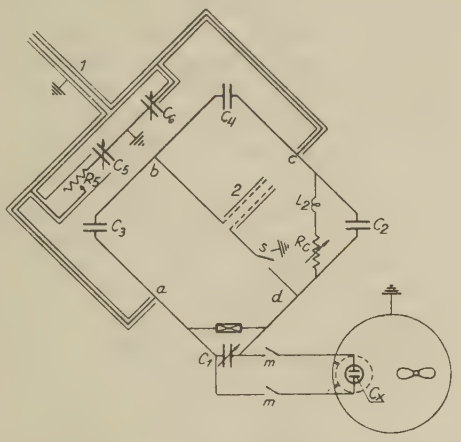

Fig. 7. Schaltung der Brückenkette.
1. Abgeschirmtes Kabel des Senders. 2. Dasselbe nach dem Empfänger. Übrige Erklärungen im Text.

Der Flüssigkeitskondensator muß für unseren Zweck verschiedenen praktischen Forderungen genügen:

1. Er muß in einem Thermostaten untergetaucht werden können.
2. Er muß leicht gereinigt werden können.
3. Die Elektroden müssen so fest gegeneinander stehen, daß die Kapazität vor und nach der Reinigung dieselbe ist.
4. Er muß gegen plötzliche Temperaturänderung beständig sein.
5. Das benötigte Flüssigkeitsvolumen muß so klein wie möglich sein.

Weiter muß der allgemeinen Forderung Rechnung getragen werden, der ein Flüssigkeitskondensator genügen muß. Die Kraftlinien müssen vollständig in der Flüssigkeit verlaufen und die in der Flüssigkeit steckenden Teile der Elektroden dürfen also auch nicht mit Glas bedeckt sein[23]). Strenggenommen muß man also Kondensatoren verwenden, deren eine Elektrode gleichzeitig Außenwand des Gefäßes ist und die andere Elektrode umhüllt. Diese Form ist aber aus verschiedenen Gründen wenig praktisch: Die Kapazität ändert sich sehr stark mit der Höhe der Flüssigkeit im Kondensator, und es ist weiter schwierig, einen reproduzierbaren Stand der Elektroden zu erhalten.

Aus diesen Gründen haben wir an der „klassischen" Kondensatorform, bestehend aus zwei parallelen kreisförmigen Platten als Elektroden, festgehalten. Sie sind auf kurzen Abstand gegeneinander angebracht, damit das Feld so wenig Streuung wie möglich zeigen soll. Die Außenseite der Platten kann dann ohne Schwierigkeit durch Glas gestützt werden, wodurch ein unverrückbarer Stand der Elektroden erhalten wird.

Die Konstruktion geht aus Fig. 8 hervor. Die Abmessungen des Gefäßes werden so klein wie möglich gewählt, damit mit geringen Flüssigkeitsmengen gearbeitet werden und auch ein schneller Wärmeaustausch erreicht werden kann (was bei Gelatinierungsversuchen von Bedeutung ist). Dies bringt anderseits die Gefahr mit sich, daß ein Teil der Kraftlinien durch die Glaswand geht, in welchem Falle die Kapazität des Gefäßes nicht streng proportional der D.K. der Füllung sein würde. Wir haben aber auf diese Schwierigkeit nicht zu viel Gewicht gelegt, weil es uns ja in keinem Falle um absolute Messungen zu tun ist, sondern um verhältnismäßig geringe Unterschiede in der D.K. zwischen Sol (bzw. Gel) und Dispersionsmittel, in welchem Falle ein etwaiger Fehler im Endergebnis wegfällt.

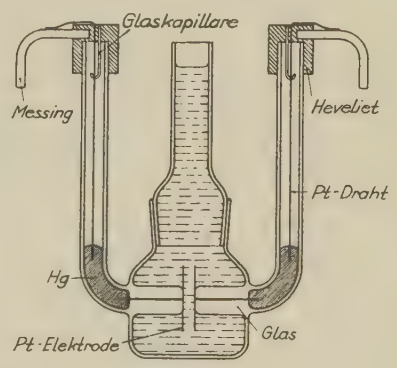

Fig. 8
Flüssigkeitskondensator ($^1/_3$ der wirklichen Größe).

Der obere Teil des Kondensatorgefäßes ist abnehmbar. Hierdurch ist es möglich, den Kondensator nach Gebrauch mit einem dünnen Strahl heißem Wasser aus einer kleinen Spritzflasche gründlich zu reinigen, was besonders wichtig ist, wenn sich während der vorhergehenden Messung ein Gel oder ein klebriger Niederschlag gebildet

[23]) Vgl. W. Nernst, Z. physik. Chem. **14**, 622 (1894).

hat. Der Apparat ist vollständig aus „Jenaer Geräteglas" angefertigt. Es verträgt Behandlung mit kochendem Wasser und Trocknen in einem Trockenschrank (bei etwa 110°) ohne Gefahr des Zerspringens.

Auf den beiden Seitenröhrchen sind Hevelit-Schälchen[24]) angebracht und mit Talkum-Wasserglaskitt befestigt. Daran sind starke Kupferhaken geschraubt, mit deren Hilfe der ganze Apparat in Quecksilbernäpfchen aufgehängt werden kann.

Es war anfangs beabsichtigt, an die beiden Elektroden lange Platindrähte zu nieten, die durch die Seitenröhrchen hindurch die Verbindung mit den Kupferhaken bilden sollten. Dies erwies sich aber als technisch unausführbar; nur kurze Drahtstückchen ließen sich aus den Seitenröhrchen herausstecken. Es war also nötig, die Röhrchen teilweise mit Quecksilber zu füllen und darin von außen her Platindrähte zu stecken, die mit dem anderen Außenende an die Haken gelötet wurden. Nun ergab sich die Schwierigkeit, daß bei den Arbeiten mit dem Gefäß trotz des Verschlusses stets Quecksilber heraustrat; anscheinend füllte das Quecksilber die Poren der Kittsubstanz der Schälchen und wurde bei steigender Temperatur durch den in den Röhrchen auftretenden Überdruck nach außen gepreßt. Um dies zu verhindern, wurde in jedes Schälchen eine enge Glaskapillare mit umgebogenem Ende angebracht. Hierdurch wurden Druckunterschiede vermieden, und auch bei kräftigem Schütteln des Gefäßes ging kein Quecksilber mehr verloren.

Die Einhängung des Flüssigkeitskondensators in den Thermostaten geschieht wie folgt: In einem Wasserbad ist ein kupferner Zylindermantel befestigt. An dessen oberer Seite sind an gegenüberliegenden Seiten isolierte Quecksilbernäpfchen angebracht, in denen der Flüssigkeitskondensator aufgehängt werden kann. Auf diese Weise nimmt er stets denselben Stand im Thermostaten ein; der kupferne Mantel, der das Kondensatorgefäß umgibt, und mit dem Wasserbad geerdet ist, sorgt für eine konstante Erdkapazität. Der Mantel ist mit großen Löchern versehen, so daß das Wasser des Thermostaten ungehindert um das Gefäß herum umlaufen kann. Das Wasserniveau im Thermostaten befindet sich stets ungefähr auf derselben Höhe, der Flüssigkeitskondensator ist dann bis ungefähr 1,5 cm von dem oberen Rand untergetaucht. Kleine Abweichungen in der Wasserhöhe haben keinen Einfluß auf die Kapazität.

Die Temperatur des Thermostaten wird durch einen Thermoregulator geregelt und auf einem in $^1/_{10}{}^0$ eingeteilten Thermometer abgelesen. Ein mechanisch angetriebener Rührer sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung. Die Schwankungen sind während einer Messung nicht größer als einige Hundertstel Grade, was im Hinblick auf die erreichbare Genauigkeit der Messungen reichlich genügt. Schließlich ist eine kleine Kühlspirale angebracht, durch die Leitungswasser umlaufen kann. Dies ermöglicht uns, wenn nötig, unter die Zimmertemperatur zu gehen.

Für eine Messung wird das Gefäß bis zu ~1 cm unter den Rand mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt (Inhalt 12—13 ccm). Ein kleiner Unterschied im Niveau hat keinen Einfluß auf die gemessene Kapazität. Bei Untersuchung von alkohol- oder azetonhaltigen Flüssigkeiten wird die Öffnung mit einem kleinen Korken abgeschlossen.

Von den Quecksilbernäpfchen leiten dicke Kupferdrähte zu der Brückenkette. Lage und gegenseitiger Abstand der Drähte werden während einer Messungsreihe sorgfältig unverändert gelassen, damit ihre Kapazität und Selbstinduktion konstant bleibt. (Dasselbe gilt für alle anderen Verbindungsdrähte.) Die beiden Schalter *m*, mit denen der Flüssigkeitskondensator ein- und ausgeschaltet wird, sind nach einem von Müller und Sack[25]) angegebenen Modell angefertigt, bei dem die Kapazität sowohl im geöffneten als auch im geschlossenen Zustand vollständig reproduzierbar ist.

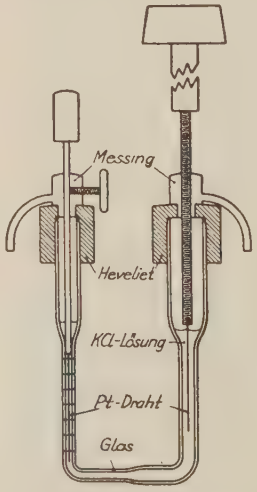

Fig. 9. Kompensationswiderstand ($^1/_3$ der wirklichen Größe).

Der zu verwendende Kompensationswiderstand muß der Forderung genügen, daß der Widerstand innerhalb sehr weiter Grenzen verändert werden kann, und daß dabei die Kapazität konstant bleibt. Dieser Forderung wird am besten durch einen Flüssigkeitswiderstand nach dem Modell von Fig. 9 genügt. Die Füllung besteht aus einer Kaliumchloridlösung. Die nähere Regelung des Widerstandes erfolgt durch Ver-

[24]) Dieses Material wurde gewählt, weil es (im Gegensatz zu gewöhnlichem Ebonit) bei höheren Temperaturen nicht weich wird.

[25]) H. Müller u. H. Sack, Physik. Z. 31, 815 (1930).

schiebung der Elektroden. Durch die linke Elektrode wird die grobe Einstellung vorgenommen; dann kann durch eine geringe Drehung der rechten Elektrode, die mit einer Schraubbewegung versehen ist, genaue Kompensation erhalten werden. Durch die Verstellung der Elektroden wird sich aber gleichfalls die Kapazität etwas ändern. Wir müssen jetzt die Dimensionen so wählen, daß der veränderliche Teil der Kapazität vernachlässigt werden kann.

Wie dies zu erreichen ist, lehrt die folgende Überschlagsrechnung: Der Widerstand R_x des Flüssigkeitskondensators wird gegeben durch die Formel (2): $R_x = \varepsilon_x/4\pi\varkappa_x C_x \cdot 10^{-12}$. Zwecks Berechnung können wir auch den Kompensationswiderstand als einen Flüssigkeitskondensator betrachten. Hierfür gilt analog:

$$R_c \cong \varepsilon_c/4\pi\varkappa_c C_c \cdot 10^{-12}.$$

(Die Bedeutung der Symbole ist dieselbe wie auf S. 152. Der Index x bezieht sich auf den Flüssigkeitskondensator, der Index c auf den Flüssigkeitswiderstand. Für den letzteren gilt Formel (2) nur in Annäherung, weil hier die Kraftlinien nicht alle durch die Flüssigkeit laufen werden.) Um Kompensation zu erreichen, muß $R_c = R_x$ gemacht werden. Dann gilt also: $\varepsilon_x/\varkappa_x C_x = \varepsilon_c/\varkappa_c C_c$. Wenn wir annehmen, daß ε_x und ε_c, also die D.K. der zu untersuchenden Flüssigkeit und der Kaliumchloridlösung von derselben Größenordnung sind, folgt hieraus: $C_c/C_x = \varkappa_x/\varkappa_c$. Das Verhältnis zwischen der „parasitären" Kapazität C_c des Kompensationswiderstandes und der zu messenden Kapazität C_x ist also gleich dem umgekehrten Verhältnis der Leitfähigkeiten.

Die Abmessungen unseres Flüssigkeitswiderstandes wurden nun so gewählt, daß, wenn der Flüssigkeitskondensator mit einer 0,0005 n Kaliumchloridlösung gefüllt ist, der Kompensationswiderstand mit einer 1 n Kaliumchloridlösung versehen werden muß. Das Verhältnis $\varkappa_c/\varkappa_x$ ist dann ~1500. Die gesamte innere Kapazität des Flüssigkeitskondensators ist also ~0,7 $^0/_{00}$ der zu messenden Kapazität, und hiervon ist wieder nur ein Teil veränderlich. Für unseren Zweck ist somit die Kapazität des Kompensationswiderstandes als konstant zu betrachten.

Der Flüssigkeitswiderstand war weiter derart gebaut, daß mit derselben Füllung der minimale und maximale Widerstand sich wie ~1 : 2,5 verhielten. Wir konnten also mit einer Reihe Vorratslösungen von 1 n, 0,5 n, 0,25 n ... alle Widerstandswerte bestreichen. Zur Kontrolle wurde bei einzelnen Messungen die Kompensation nacheinander auf zweierlei Weise ausgeführt: Einmal z. B. mit einer Füllung von 0,25 n Kaliumchloridlösung und vollständig eingeschobenen Elektroden, dann mit einer Füllung von 0,5 n Kaliumchloridlösung und ausgeschobenen Elektroden. Die gemessene Kapazität erwies sich in beiden Fällen stets als dieselbe. Hierdurch ist auch der praktische Beweis geliefert, daß die Kapazität des Kompensationswiderstandes als konstant angesehen werden kann.

Der Bau des Flüssigkeitswiderstandes zeigt sich weiter aus der Figur. Auf dem verengten Teil wurde eine willkürliche Skaleneinteilung angebracht, so daß der Stand der linken Elektrode festgelegt und notiert werden konnte. Die rechte Elektrode bleibt stets ungefähr auf derselben Höhe und dient nur zur genauen Einstellung. Die Enden des gläsernen Teiles werden ein wenig konisch abgeschliffen, so daß die Ebonitköpfe unter Klemmung darauf paßten. Hierdurch kann der Apparat sehr leicht auseinander genommen und die Flüssigkeit ausgewechselt werden. Die Aufhängung erfolgt in zwei Quecksilbernäpfchen, wobei der unterste Teil zwischen zwei Ebonitblöckchen an seiner Stelle fest gehalten wird. Dieser feste Stand ist nötig, damit der Apparat mit den Zuführungsdrähten bei einem bestimmten Stand eine bestimmte Selbstinduktion darstellt, die bei einer Messungsreihe konstant bleiben muß.

Weil der Kompensationswiderstand also insgesamt eine bestimmte konstante Kapazität und Selbstinduktion darstellt, muß er bei allen Messungen eingeschaltet bleiben, auch wenn der zu kompensierende Widerstand unendlich oder sehr hoch ist. Dieser Fall tritt ein bei der Nulleinstellung der Brücke (Flüssigkeitskondensator ausgeschaltet) oder wenn der Flüssigkeitskondensator mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Das Aussuchen der richtigen Füllung für den Kompensationswiderstand ist dann etwas umständlich. Es erwies sich daher als praktisch, den Ablesekondensator C_1 dauernd mit einem festen Stabwiderstand von 25000 Ohm zu überbrücken, auch in den genannten Fällen braucht dann im Kompensationswiderstand keine verdünntere Lösung als $^1/_{50}$ n Kaliumchlorid gebraucht zu werden.

Zur Kompensation der Selbstinduktion L_1 der Verbindungsdrähte wird in Reihe mit dem Kompensationswiderstand eine kleine auswechselbare Selbstinduktionsspule L_2 angebracht. Dies ist ein kleines Solenoid aus blankem Kupferdraht, das an Hand der später zu beschreibenden Eichung auf den richtigen Wert gebracht wird. In der Regel sind 7—9 Windungen mit einem

Radius von 2 cm nötig. Durch geringes Ausrecken oder Eindrücken der Spule wird die genaue Dimensionierung erreicht.

Um der Brückenkette ein möglichst genau definiertes Potential gegen Erde zu geben, wurde eine indirekte Erdung nach Wagner[26]) angewendet. Hierfür werden zwei variable Kondensatoren C_5 und C_6 von 500 cm nebst einem variablen Widerstand R_5 von 400 Ohm gebraucht, die in einigem Abstand von der Brückenkette abgeschirmt aufgestellt sind. Durch genaue Einstellung dieser Kapazitäten und des Widerstandes können die Punkte *b* und *d* der Brückenkette auf Erdpotential gebracht werden.

Die Unterteile der Brückenaufstellung werden, soweit möglich, symmetrisch und in einigem Abstand voneinander auf einer Ebonitplatte aufgebaut. Von Abschirmungen wurde abgesehen, weil es nicht sicher ist, ob bei hochfrequenten Strömungen die Fehler hierdurch abnehmen[27]). Nötig ist aber, die durch den Körper des Beobachters zustande gebrachten Kapazitätswirkungen auszuschalten. Hierzu wird die ganze Brückenaufstellung hinter einen geerdeten Kupferschirm gestellt. Der Einstellknopf des Kondensators *C* und die Feineinstellungselektrode des Kompensationswiderstandes werden mit Hilfe langer Ebonitstäbe bewegt, so daß man bei der endgültigen Einstellung der Apparate sie nicht mit der Hand zu nähern braucht. Die Einstellungen waren bei diesen Vorsichtsmaßregeln vollkommen reproduzierbar.

Von der Brückenkette führt ein Bleikabel mit geerdetem Mantel zum Empfänger, der ebenfalls wie der Sender in einen geschlossenen, geerdeten Metallkasten eingebaut ist. Nach verschiedenen Versuchen wurde die endgültige Schaltung so, wie in Fig. 10 angedeutet ist. Die Koppelung mit der Brückenkette ist induktiv mittels der lose gekoppelten Spulen S_1 und S_2, die sich in einem

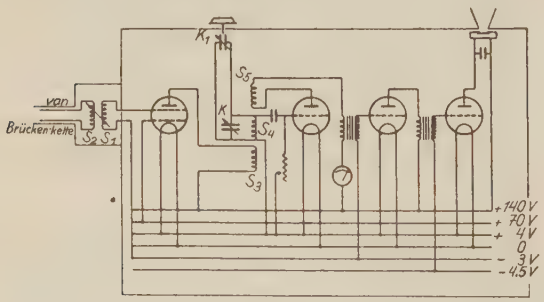

Fig. 10. Schaltung des Empfängers.

besonders abgeschirmten Teil befinden. Die von der Brückenkette empfangenen hochfrequenten Schwingungen (Frequenz ν) werden einer Schirmgitterlampe zugeführt und nach Verstärkung in der Gitterkette von einer rückgekoppelten Triode in Detektorschaltung induziert. Diese Röhre liefert gleichzeitig eine Eigenschwingung, deren Frequenz ν_1 bestimmt wird durch die Selbstinduktion S_1 und die variable Kapazität *K*. Parallel mit *K* ist ein kleiner variabler Kondensator K_1 geschaltet, der von außen her bedient werden kann. Hiermit kann die Frequenz ν_1 so eingestellt werden, daß die Schwebungsschwingung $\nu_1 - \nu$ im hörbaren Gebiet liegt. Die Schwebungen werden zweimal niedrig frequent verstärkt und dem Telephon *T* zugeführt. Der Verstärkungsgrad ist so, daß, solange die Brückenkette nicht ins Gleichgewicht gebracht ist, ein „pfeifender Ton" hervorgebracht wird. Diese große Lautstärke erscheint nötig, wenn man bei der Gleichgewichtseinstellung der Brückenkette ein wirklich scharfes Minimum beobachten will[28]). Das Telephon ist gegenüber einer kleinen Öffnung in der Wand des Metallkastens angebracht; an der Außenseite ist an derselben Stelle ein Metallhörnchen angebracht gerade in der Höhe des Ohrs des Beobachters.

Diese Ausführung wurde gewählt, weil eine aus dem Kasten herausgehende Schnur mit Kopfhörer gleichzeitig als Antenne wirkt und eine unerwünschte Koppelung zwischen Brückenkette und Empfänger zuwege bringt; hierdurch würde die Gleichgewichtseinstellung von dem zufälligen Stand der Telephonschnur abhängig werden.

Die Stromversorgung erfolgt auch hier am besten mit eingebauten Akkumulatoren. Da aber nicht genug Plattenstromakkumulatoren zur Verfügung standen, machten wir Gebrauch von dem Gleichstrom des Stadtnetzes (220 Volt) in Verbindung mit einem Abglättungskreis und einer Lorenz-Stabilisatorröhre, von der konstante Spannungen von 75 und 150 Volt abgezweigt werden konnten. Das noch verbleibende Netzgeräusch verschwand zum guten Teil, wenn der Null-Leiter des Netzes nochmals über einen Kondensator von 2 μ *F* geerdet wurde. Doch konnten funkenbildende Apparate in der Umgebung bisweilen die Messungen unmöglich machen.

Die Rückkoppelung im Sender und Empfänger wurde nicht zu stark gemacht, um Verzerrung der Schwingungen zu vermeiden. Der erhaltene Schwebungston war dann auch frei von Obertönen,

[26]) K. W. Wagner, Elektrotechn. Z. **32**, 1001 (1911); vgl. S. Skancke und E. Schreiner, loc. cit.
[27]) Vgl. O. Neese, Ann. Physik **8**, 929 (1931).
[28]) Vgl. L. W. Janssen, Chem. Weekblad **28**, 242 (1931); Diss. (Utrecht 1933), 59.

so daß bei Gleichgewichtseinstellung der Brücke das Telephon völlig zum Schweigen gebracht werden konnte. Die Höhe des Schwebungstones erwies sich ohne Einfluß auf das Ergebnis der Messung; man kann also jeweilig den Ton wählen, für den Telephon und Ohr am empfindlichsten waren.

Die Konstruktion mit besonders abgeschirmten Koppelungsspulen und Schirmgitterröhre wurde angewendet, um zu verhindern, daß der Empfänger seinerseits Schwingungen in die Brückenkette und von da in den Sender induzieren konnte, was auf eine Koppelung zwischen Empfänger und Sender hinauskommen würde. Trifft man hiergegen keine Vorsorgen, dann liefert dies Schwierigkeiten: Wenn die Frequenzen ν_1 und ν sich einander nähern, werden Sender und Empfänger sich gegenseitig plötzlich „mitnehmen", d. h. in einer gemeinsamen zwischenliegenden Frequenz anfangen zu schwingen; der Schwebungston bricht dann unterhalb einer bestimmten Tonhöhe ab. Diese Unzuträglichkeit wurde auf die oben beschriebene Weise ausgeschaltet.

Obwohl also eine Rückwirkung des Empfängers auf die Brückenkette soviel wie möglich unterbunden war, zeigte sich doch, daß der Zustand des Empfängers in gewissem Maße auf die Gleichgewichtseinstellung von Einfluß blieb. Wurde etwas an der Rückkoppelung oder der Speisung der Röhren verändert, so fand man nicht mehr genau dieselbe Einstellung wie vorher. Daher wurden Empfänger und Sender stets eine Stunde vorher in Gang gebracht, damit sie bei Beginn der Messungen einen stabilen Zustand erreicht hatten. Während einer Reihe Messungen blieben die Kästen von Empfänger und Sender geschlossen und an ihrem Zustand wurde nichts verändert. Dank dieser Vorsorgen wurde am Ende einer Reihe innerhalb des Beobachtungsfehlers stets dieselbe Nulleinstellung gefunden.

Bevor mit den Versuchen begonnen werden kann, sind einige vorbereitende Messungen notwendig.

Für die Bestimmung der verwendeten Wellenlänge wurde ein Generator-Wellenmesser verwendet, wie er von Hiddink[29]) beschrieben ist. Dieser wurde auf eine Anzahl Wellenlängen von Radio-Sendestationen geeicht. Durch Interpolation wurde die von unserem Sender gelieferte Frequenz zu 1150 Kilohertz bestimmt, was auf eine Wellenlänge von 261 m hinauskommt; diese Wellenlänge wurde im Laufe aller Versuche verwendet.

Mittels zweier Hilfskondensatoren wurde von dem Ablesekondensator C_1 in willkürlichen Einheiten eine Eichkurve angefertigt. Die Kurve wich zwischen den Skalenteilen 10 und 90 nur sehr wenig von der Gradlinigkeit ab. Da es uns nicht um absolute Messungen, sondern nur um die Bestimmung ziemlich kleiner Kapazitätsunterschiede zu tun ist, kann von der Anbringung von Korrektionen abgesehen werden.

Die Kapazitätswerte sind stets direkt notiert als Skalenteile des Ablesekondensators, die je mit ungefähr $1\ \mu\mu F = 0{,}9$ cm übereinstimmen. Vergleich mit einer Standardkapazität ist unnötig, weil die verwendete Kapazitätseinheit im Endergebnis wegfällt. Die direkt gemessene Bruttokapazität C_x des Flüssigkeitskondensators besteht aus zwei Teilen: Ein Teil ist proportional der D.K. des Mediums, ein anderer (kleinerer) Teil stellt die Kapazitätskonstante der Zuführungsleitungen dar:

$$C_x = \varepsilon C_0 + C'.$$

C' kann dadurch bestimmt werden, daß man zuerst die Bruttokapazität mit einer Füllung von Wasser (dessen D.K. bekannt ist) und darauf die Bruttokapazität bei leerem Kondensator ($\varepsilon = 1$) mißt. Wir finden hierfür bei 40° 57,6 bzw. 3,5 Skalenteile. Wir haben also

$$\begin{aligned} \varepsilon C_0 + C' &= 57{,}6 \\ C_0 + C' &= 3{,}5 \\ \hline (\varepsilon - 1) C_0 &= 54{,}1 \end{aligned}$$

Die D.K. von Wasser bei 40° ist 73,28[30]). C_0 ist also 54,1/72,28 = 0,75, und C' beträgt 3,5—0,75 = 2,75 Skalenteile. Dieser Betrag muß von allen gemessenen Kapazitätswerten abgezogen werden, um die Nettokapazität des Flüssigkeitskondensators zu finden. C' wurde stets von neuem bestimmt, sobald an den Zuführungsdrähten nach dem Flüssigkeitskondensator hin etwas verändert sein konnte. Im übrigen hat ein Fehler in diesem Wert wenig oder keinen Einfluß auf das Endergebnis.

Für jede Reihe von Messungen wird die variable Selbstinduktion L_2 durch Eichung auf den richtigen Wert gebracht. Hierzu wird die Kapazität eines Flüssigkeitskondensators bestimmt, der nacheinander gefüllt wird mit Wasser und mit einer Anzahl Kaliumchloridlösungen von

[29]) J. L. Hiddink, Diss. (Utrecht 1932). Den Apparat erhielten wir leihweise aus der Sammlung des Physikalischen Instituts der Rijksuniversiteit in Utrecht. Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein sind wir hierdurch zu Dank verpflichtet.

[30]) Wyman, Physic. Rev. **35**, 623 (1930); Drake, Pierce und Dow, Physic. Rev. **35**, 613 (1930).

verschiedener Konzentration. Setzen wir die Kapazität mit Wasser = 1, so liegen die entsprechenden (scheinbaren) Kapazitätswerte für die leitenden Lösungen auf einer der Kurven von Fig. 11, abhängig vom Wert der Selbstinduktion L_2. Man regelt nun L_2 so, daß die Kurve möglichst weit horizontal verläuft (Kurve 3); in diesem Falle ist unterhalb der Konzentration von 0,00075 n die Abweichung von dem „Wasserwert" nicht höher als 1 Promille. Man kann also auch andere Flüssigkeiten untersuchen, deren Leitfähigkeit nicht höher ist als die einer 0,75 mmol. Kaliumchloridlösung, ohne daß Abweichungen infolge der Leitfähigkeit zu befürchten sind.

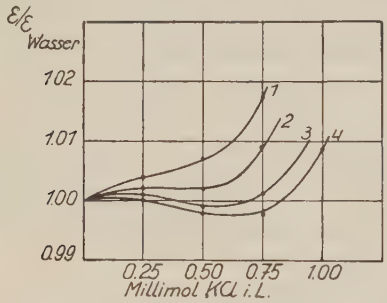

Fig. 11. Scheinbare D.K. von Elektrolytlösungen bei verschiedenen Werten von L_2.

Wenn die richtige Dimension von L_2 einmal gefunden ist, ist für jede Meßreihe meist nur eine geringe Korrektion (durch Ausziehen oder Eindrücken der kleinen Spule) nötig. Bisweilen wird am Ende der Reihe die genaue Einstellung von L_2 nochmals kontrolliert.

Die Leitfähigkeit des zu untersuchenden Mediums ergibt sich während der Messung aus der Einstellung des Kompensationswiderstandes, dessen Stand bei jeder Messung notiert wird. Man kann sich auf diese Weise davon überzeugen, daß die zulässige Grenze nicht überschritten wird. — Ein einziges Mal muß eine Flüssigkeit untersucht werden, deren Leitfähigkeit ein wenig oberhalb dieser Grenze liegt. Auch kann — ausnahmsweise — sich hinterher zeigen, daß die Eichung nicht ganz richtig gewesen ist. In solchen Fällen wird bei unveränderter Selbstinduktion L_2 nochmals eine Kurve wie in Fig. 11 aufgenommen, aus der dann die anzubringende Korrektion abgelesen werden kann. Die einzelnen Werte, die auf diese Weise nachher korrigiert worden sind, sind in den Tabellen mit * angedeutet.

Die benutzte Eichmethode ist streng genommen nur gültig, wenn Flüssigkeiten untersucht werden, deren D.K. nicht viel von der von Wasser verschieden ist. Dies ist bei Hydrosolen und Hydrogelen im allgemeinen der Fall. Wenn aber alkohol- oder azetonhaltige Sole untersucht werden, deren D.K. stark von der vom Wasser abweicht, ist die Eichung nicht mehr vollständig richtig. Wir haben in diesem Falle als Eichflüssigkeiten Kaliumchloridlösungen gebraucht, denen ebensoviel Alkohol oder Azeton zugefügt war, als die zu untersuchenden Systeme enthielten.

Die von uns angewendete Meßmethode stimmt insoweit mit der von Havestadt und Fricke[31]) (vgl. S. 155) überein, als in beiden Fällen die D.K. der leitenden Systeme auf die D.K. von gleichstark leitenden Kaliumchloridlösungen bezogen wird. Der Unterschied ist, daß Havestadt und Fricke von einer Eichkurve Gebrauch machen, die angibt, welche Korrektion bei einer bestimmten Leitfähigkeit an dem gemessenen Wert angebracht werden muß. Die Leitfähigkeit sowohl der Kaliumchlorideichlösungen als auch der kolloiden Systeme wurden dazu besonders bei niedriger Frequenz (mit dem Summer) bestimmt. Diese Arbeitsweise setzt also voraus, daß eine Elektrolytlösung und ein Kolloidsystem, die bei Audiofrequenz dieselbe Leitfähigkeit besitzen, auch bei der 10^3mal höheren Radiofrequenz ebenso stark leiten. Nun ist die Leitfähigkeit von 1—1wertigen Elektrolytlösungen bei den beiden Frequenzen höchstwahrscheinlich gleich groß; in kolloiden Lösungen dagegen kann in bestimmten Frequenzgebieten anomale Absorption auftreten, was mit einer erhöhten Leitfähigkeit übereinkommt. Würde man dann die Korrektion nach der niedrigfrequenten Leitfähigkeit bestimmen, so würde man unrichtige Werte finden. Bei unseren Solen, die bei der verwendeten Frequenz Dispersion der D.K. und somit anomale Absorption aufwiesen, würde dies zu Fehlern führen können. Dies ist der Grund, warum der von uns benutzten Methode der Vorzug gegeben werden muß.

Wenn man den Flüssigkeitskondensator mit einer Flüssigkeit von Zimmertemperatur füllt, so werden sich bei der höheren Temperatur des Thermostaten an den Elektroden Luftblasen entwickeln, wodurch die Kapazität des Gefäßes abnimmt. Um dies auszuschließen, werden alle verwendeten Flüssigkeiten vorher geraume Zeit in einem Thermostaten vorerwärmt, dessen Temperatur einige Grade höher ist als die höchste Temperatur, bei der gemessen wird (50°).

Eine Messungsreihe verläuft nun wie folgt:

[31]) L. Havestadt und R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 357 (1930).

Wenigstens eine Stunde vor Beginn der Messungen werden die Röhren von Sender und Empfänger in Betrieb gesetzt. Die Temperatur des Thermostaten wird auf die gewünschte Höhe eingestellt. Der Kompensationswiderstand wird mit $^1/_{50}$ n Kaliumchloridlösung gefüllt. Der Flüssigkeitskondensator wird in den Thermostaten gestellt und mittels einer Pipette mit vorgewärmtem, zweimal destilliertem Wasser gefüllt. Der Schwebungston wird auf die günstigste Höhe eingestellt. Nun werden bei ausgeschaltetem Flüssigkeitskondensator der Ablesekondensator C_1 und der Kompensationswiderstand R_e abwechslungsweise so geregelt, daß das Telephon schweigt. Hierauf wird der Umschalter s auf „Erde" eingestellt (wobei in der Regel der Ton sich wieder einstellt) und C_5 und R_5 so eingestellt, daß der Ton von neuem verschwindet. Man weiß dann, daß die Punkte b und d der Brücke sich auf Erdpotential befinden. Nun wird der Schalter s wieder auf den ursprünglichen Stand gebracht, wobei C_1 und R_e noch ein wenig nachgeregelt werden müssen, um das Telephon erneut zum Schweigen[32]) zu bringen. Mit Hilfe einer Lupe wird der Stand des Kondensators C_1 abgelesen und notiert („Nulleinstellung"); nach einiger Übung können $^1/_{20}$ Skalenteile geschätzt werden. Auch Füllung und Einstellung des Kompensationswiderstandes werden notiert.

Dann wird der Flüssigkeitskondensator eingeschaltet, C_1 wird zurückgedreht und R_e nachgeregelt, bis das Telephon von neuem schweigt. Um sicher zu sein, daß das Temperaturgleichgewicht erreicht ist, wird die Einstellung nach einigen Minuten wiederholt. Liest man beide Male einen übereinstimmenden Wert ab (was beinahe stets der Fall ist, zumal das kleine Kondensatorgefäß sehr schnell die Temperatur des Bades annimmt), so wird dieser notiert („Wasserwert"). Nun wird zur Kontrolle der richtigen Einstellung von L_2 der Flüssigkeitskondensator geleert und mit einer Kaliumchloridlösung gefüllt. Die Konzentration der Kaliumchloridlösung wird so gewählt, daß die Leitfähigkeit höher ist als die der zu untersuchenden Systeme. Der Kompensationswiderstand wird wegen des größeren zu kompensierenden Leitvermögens mit einer konzentrierteren Kaliumchloridlösung gefüllt. Nach beendetem Temperaturausgleich wird einige Male eingestellt und abgelesen. Wenn die gefundenen Werte innerhalt $^1/_{20}$ Skalenteil mit dem vorher bestimmten „Wasserwert" übereinstimmen, so folgt hieraus, daß L_2 gut eingestellt ist. Bei einer kleinen Abweichung wird L_2 so verändert, daß Übereinstimmung erreicht wird. Der Stand des Ablesekondensators wird wieder notiert, ebenso Füllung und Elektrodenstand des Kompensationswiderstandes. Vor allem dies letztere ist sehr wichtig; denn bei den folgenden Messungen muß der Widerstand von R_e stets oberhalb dieses Wertes bleiben, weil man nur in diesem Falle eine Gewähr dafür hat, daß durch die Leitfähigkeit keine Fehler entstehen. — Soweit nötig, wird der Flüssigkeitskondensator nochmals mit einer Kaliumchloridlösung von z. B. der halben Konzentration gefüllt, um die richtige Einstellung von L_2 nochmals zu kontrollieren. Darauf werden die „Nulleinstellung" (Flüssigkeitskondensator ausgeschaltet) und der „Wasserwert" von neuem bestimmt.

Man kann jetzt den Flüssigkeitskondensator nacheinander mit den zu untersuchenden kolloiden Lösungen füllen und auf die angegebene Weise die zugehörigen Einstellungen des Ablesekondensators bestimmen. Zwischen zwei Messungen wird der Flüssigkeitskondensator mit heißem Wasser aus einem Ballonspritzfläschchen gereinigt und, wenn nötig, in einem Trockenschrank getrocknet, worauf das Gefäß mit der neuen Flüssigkeit gefüllt wird. Ist diese ein der Gelatinierung unterliegendes Sol, so wird das leere Gefäß zuerst in den Thermostaten gebracht und dann mittels einer vorgewärmten Pipette gefüllt; auf diese Weise wird unzeitige Gelatinierung des Sols vermieden.

Durch die lose Koppelung von Sender und Brückenkette ist die dem letzteren zugeführte Energie so gering, daß während der Messung von einer Temperaturzunahme im Kondensatorgefäß keine Rede ist. Auch wenn man das Gefäß lange Zeit in die Brückenkette eingeschaltet läßt, bleibt der Kapazitätswert streng konstant.

Nach Ablauf der Messungen wird zur Kontrolle nochmals die „Nulleinstellung" und oft auch der „Wasserwert" bestimmt.

Wir geben in Tabelle I ein Beispiel von den während einer Beobachtungsreihe gemachten Notizen (übereinstimmend mit Tabelle I, Mitt. I Seite 63 letzte Spalte unten).

Wir wollen uns zum Schluß ein Urteil über die erreichte Genauigkeit bilden. Jede Ablesung des Kondensators ist bis auf $^1/_{20}$ Skalenteil genau und reproduzierbar. Weil jeder Kapazitätswert aus dem Unterschied zwischen zwei Ablesungen

[32]) Man darf sich nicht mit der Aufsuchung eines Minimums in der Tonstärke zufrieden geben. Nur wenn der Ton vollkommen verschwunden ist, hat man Sicherheit, daß die richtige Einstellung erreicht ist. Hierzu ist außer der guten Stellung von C_1 besonders bei größeren Leitfähigkeiten eine äußerst feine Regelung des Kompensationswiderstandes nötig.

Tabelle I. Agarsole von niedriger Konzentration (vollständige Aufzeichnungen). 1. Juni 1932. Temperatur 40,00°; $C' = 4{,}1$ Skalenteile.

Füllung des Flüssigkeitskondensators	Stand des Ablesekondensators	$\varepsilon C_0 + C'$	εC_0	$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	Kompensationswiderstand Füllung	Kompensationswiderstand Stand
Nulleinstellung	89,1				$^1/_{50}$n KCl	2,0
Wasser	29,9				$^1/_{50}$n KCl	0,0
$^1/_4$ mmol KCl	29,9				$^1/_2$ n KCl	0,7
Nulleinstellung	$89{,}0_5$				$^1/_{50}$n KCl	2,1
Wasser	$29{,}8_5$	59,2	55,1		$^1/_{50}$n KCl	0,2
$^1/_4$ proz. Agarsol . . .	28,3	$60{,}7_5$	$56{,}6_5$	1,028	$^1/_2$ n KCl	2,2
$^1/_8$ proz. Agarsol . . .	$28{,}8_5$	60,2	56,1	1,018	$^1/_4$ n KCl	2,2
$^3/_{32}$proz. Agarsol . . .	$29{,}0_5$	60,0	55,9	1,015	$^1/_8$ n KCl	0,0
$^1/_{16}$proz. Agarsol . . .	29,3	$59{,}7_5$	$55{,}6_5$	1,010	$^1/_8$ n KCl	1,5
$^1/_{32}$proz. Agarsol . . .	$29{,}5_5$	59,5	55,4	1,005	$^1/_{16}$n KCl	0,0
Nulleinstellung	$89{,}0_5$				$^1/_{50}$n KCl	—
Wasser	$29{,}8_5$				$^1/_{32}$n KCl	—0,3

gefunden wird, ist die Unsicherheit $^1/_{10}$ Skalenteil oder ~2 Promille. Hierzu kommt bei stärker leitenden Lösungen ein möglicher bleibender Fehler wegen nicht vollständiger Korrektion der Leitfähigkeit; dieser Fehler kann unter Umständen ebenfalls 2 Promille betragen. Alle anderen Fehlerquellen sind von untergeordneter Bedeutung. Wir kommen somit für relative Messungen gegenüber einer Standardflüssigkeit zu einem maximalen Fehler von 4 Promille. Aus der Regelmäßigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen ergibt sich indes, daß der wirkliche Fehler von nicht allzu stark leitenden Flüssigkeiten nicht mehr als 1—2 Promille beträgt.

Für unseren Zweck war diese Genauigkeit genügend, so daß wir uns damit zufrieden gegeben haben. Wir wollen aber hinzufügen, daß die Schärfe des Minimums im Telephon derart groß war, daß bei Benutzung eines Präzisionskondensators mit Nonius eine bedeutend genauere Ablesung möglich sein muß. Die erreichbare Genauigkeit wird in diesem Falle ausschließlich beherrscht durch das Maß, in dem die störenden Einflüsse der Leitfähigkeit ausgeschaltet werden können. Vielleicht wird in dieser Hinsicht eine andere Schaltung, wie die auf S. 156 angegebene, noch bessere Ergebnisse liefern können. In diesem Falle werden möglicherweise auch Flüssigkeiten von noch einige Male höherer Leitfähigkeit untersucht werden können.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wird die Methode beschrieben, welche den Untersuchungen der ersten Mitteilung zugrunde liegt. Es handelt sich um eine Brückenmethode (1150 K. Hertz, $\lambda = 261$ M.) für die Messung der D.K. von Flüssigkeiten, die eine Leitfähigkeit bis zu 10^{-4} Ohm^{-1} cm^{-1} aufweisen, und zwar mit einer Genauigkeit von ~0,2 Proz.

Über Kapillarsysteme, XIX/4.

Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Flüssigkeiten und Gase. (Theoretischer Teil.)

Von Erich Manegold. (Eingegangen am 4. August 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

In den beiden vorhergehenden Mitteilungen behandelten wir das Hohlraumvolumen (W), d. h. die Summe aller Krafträume bzw. Kapillarräume, die in 1 ccm eines Aggregates vorhanden sind, und lernten mit ihr die elementarste Größe zur Kennzeichnung eines Hohlraumsystems kennen. In der vorliegenden Arbeit wird sich ihre Bedeutung für die späteren Strukturberechnungen schon deutlicher abheben, ohne daß wir darauf ausführlicher hinweisen werden, denn unser Hauptinteresse konzentriert sich jetzt auf die Durchlässigkeit der Kapillarsysteme für Flüssigkeiten und Gase. Damit tritt uns eine zweite höchst wichtige Größe entgegen, die für die innere Struktur des Kapillarsystems sehr charakteristisch ist. In verschiedenen Mitteilungen haben wir schon früher den Zusammenhang zwischen Wasserdurchlässigkeit und Kapillarstruktur ausführ-

lich behandelt, aber es fehlte bislang noch eine zusammenfassende Darstellung der Gasdurchlässigkeit von Kapillarsystemen.

Diese Lücke sucht die vorliegende Arbeit, die aus einem theoretischen und einem experimentellen Teil besteht, auszufüllen.

Wir beschäftigen uns dabei zunächst — und zwar in engster Anlehnung an die laminare Flüssigkeitsströmung — mit dem Strömungsgesetz für Gase in Einzelkapillaren und Kapillarsystemen. Da sich beim eingehenden Studium der einschlägigen Literatur sehr bald zeigte, daß der Begriff der Gasdurchlässigkeit in erstaunlich vielen und mehr oder weniger unzureichenden Definitionen gehandhabt wurde, so schien uns die Fixierung exakter Durchlässigkeitsbegriffe die vordringlichste Aufgabe zu sein. Wir beschränken uns dabei nicht auf die vom Hagen-Poiseuille-Gesetz beherrschte Schichtenströmung der Flüssigkeiten und Gase, sondern dehnen die Untersuchung sowohl auf die vom Warburg-Knudsen-Gesetz beherrschte Molekularströmung wie auch auf die Strömung durch Löcher (Effusion) aus.

Der zweite Teil dieser Arbeit wird experimentelle Daten für die Gasdurchlässigkeit der verschiedensten Kapillarsysteme bringen, die dann in einer späteren Mitteilung für Strukturberechnungen verwendet werden.

1. Die laminare Flüssigkeits- und Gasströmung durch eine kanalartige Einzelkapillare.

Um die Auffindung einer Durchlässigkeitskonstanten für die Strömung durch Kapillarsysteme übersichtlicher zu gestalten, wollen wir zunächst kurz auf die Strömungsgesetze für Einzelkapillaren eingehen.

a) Die Flüssigkeitsströmung.

Wir betrachten eine gleichmäßige, l cm lange Kapillare, die von einer Flüssigkeit von konstanter Temperatur stationär durchströmt wird. Bei laminarer Strömung gilt nach Hagen-Poiseuille für eine Kapillare mit kreisförmigem Querschnitt (Porenradius $= r$):

$$dp = \frac{8\eta v\, dl}{r^4 \pi t} \tag{1a}$$

und für eine Kapillare mit rechteckigem Querschnitt[1]) (halbe Spaltbreite $= \beta$ und Spaltlänge $= L$):

$$dp = \frac{3\eta v\, dl}{2\beta^3 L t}. \tag{1b}$$

[1]) Bjerrum und Manegold, Kolloid-Z. 43, 5 (1927).

Die Größe v bezeichnet hierin das Volumen einer Flüssigkeit vom Viskositätskoeffizienten η, das unter dem Druckgefälle dp/dl in der Zeit t durch den Porenquerschnitt $r^2\pi$ bzw. den Spaltquerschnitt $2\beta L$ hindurchfließt.

Herrscht beim Eintritt in die Kapillare (Index $= e$) der Druck p_e und beim Austritt (Index $= a$) der Druck p_a, so liefert die Integration der beiden Gleichungen die bekannten Formeln:

$$v = \frac{r^4 \pi t (p_e - p_a)}{8\eta l} \tag{2a}$$

für Kanäle mit kreisförmigem Querschnitt (Poren),

$$v = \frac{2\beta^3 L t (p_e - p_a)}{3\eta l} \tag{2b}$$

für Kanäle mit rechteckigem Querschnitt (Spalte).

b) Die Gasströmung.

Lassen wir nun durch dieselben Kapillaren unter denselben äußeren Bedingungen ein Gas laminar und stationär hindurchströmen, so können wir zur Berechnung des Gasvolumens ebenfalls auf die obigen Differentialgleichungen zurückgreifen, sofern wir die Kompressibilität der Gase berücksichtigen, die bei den Flüssigkeiten in der Regel vernachlässigt werden kann:

Jedes Gasvolumen v läßt sich durch die in ihm enthaltenen Stoffmenge m und sein spezifisches Gewicht ϱ ausdrücken:

$$v = \frac{m}{\varrho}.$$

Das spezifische Gewicht bezieht sich hier auf den während der Volummessung herrschenden Versuchsdruck (p) und die dabei herrschende Versuchstemperatur. Hält man die Temperatur konstant, so beträgt der Zahlenwert des spezifischen Gewichts bei dem Druck $p = 1$

$$\varrho' = \frac{\varrho}{p},$$

und es ist

$$v = \frac{m}{p\varrho'}. \tag{3}$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl. (1) ein, so liefert die Integration:

$$\frac{p_e^2 - p_a^2}{2} = \frac{8\eta l t m}{r^4 \pi \varrho'}.$$

Für den Quotienten $\frac{m}{\varrho'}$ können wir nach Gl. (3) das Produkt vp einführen. Es resultieren dann die für die Gasströmung gültigen Gleichungen:

$$v = \frac{r^4 \pi t (p_e - p_a)}{8 \eta l} \frac{(p_e + p_a)}{2p} \quad \text{für Poren}^2), \qquad (4a)$$

$$v = \frac{2 \beta^3 L t (p_e - p_a)}{3 \eta l} \frac{(p_e + p_a)}{2p} \quad \text{für Spalte.} \qquad (4b)$$

Bei diesen Formeln ist zu beachten, daß sich der Druck p (ohne Index) stets auf den Raum bezieht, in welchem das Gasvolumen v gemessen wurde. Je nach der Versuchsanordnung kann dieser Druck mit dem Ein- oder Austrittsdruck (p_e oder p_a) identisch oder von ihnen verschieden sein.

Schreibt man die Gleichung in der Form:

$$v p = \frac{r^4 \pi t (p_e - p_a)}{8 \eta l} \frac{(p_e + p_a)}{2},$$

so besagt sie nichts anderes, als daß das Produkt aus Druck und Volumen für die vorliegende Gasströmung konstant ist, denn auf der rechten Seite repräsentiert der Ausdruck

$$\frac{r^4 \pi t (p_e - p_a)}{8 \eta l}$$

das durch die Kapillare strömende Gasvolumen, das innerhalb der Kapillare unter dem mittleren Druck $\frac{(p_e + p_a)}{2}$ steht.

Besitzt das Gas im Meßraum des Volumens v und im Innern der durchströmten Kapillare die gleiche Temperatur, so ist bei Konstanthaltung aller Druckwerte das hindurchgeströmte Gasvolumen von der Versuchstemperatur unabhängig. Die in diesem Volumen enthaltene Gasmenge — in Gramm oder Molen ausgedrückt — nimmt aber selbstverständlich mit wachsender Temperatur ab, weil die Dichte des Gases geringer wird.

c) Der Vergleich zwischen Flüssigkeits- und Gasströmung.

Um das unter gleichen Versuchsbedingungen hindurchgeströmte Flüssigkeits- bzw. Gasvolumen besser unterscheiden zu können, indizieren wir hier das Volumen und den Viskositätskoeffizienten der Flüssigkeit mit (F) und die entsprechenden Größen des Gases mit (G).

Die Division der Gleichungen (2) und (4) liefert sofort[3]):

$$v_F = \frac{v_G \eta_G 2p}{\eta_F (p_e + p_a)}. \qquad (5)$$

[2]) Diese Gleichung wurde zuerst von O. E. Meyer, Ann. Physik **127**, 253 (1866), abgeleitet.

[3]) J. W. Mc Bain, Trans. Faraday Soc. **26**, 157 (1930), benutzt zu Vergleichszwecken eine andere Formulierung:

$$\left(\frac{m}{\varrho}\right)_F = \left(\frac{m}{\varrho'}\right)_G \frac{\eta_G 2}{\eta_F (p_e + p_a)},$$

die sich ohne weiteres aus den Gleichungen (3) und (5) ableiten läßt.

Der Unterschied zwischen der Strömung eines kompressiblen Gases und einer inkompressiblen Flüssigkeit läßt sich aber am bequemsten überblicken, wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß der Gasdruck p im Volummeßraum mit dem Eintrittsdruck p_e gleichgroß wird.

Die Gleichung (5) geht dann über in:

$$v_F = \frac{v_G \eta_G 2 p_e}{\eta_F (p_e + p_a)}.$$

Jetzt können wir folgende Grenzfälle unterscheiden:

α) Wird die treibende Druckdifferenz $(p_e - p_a)$ immer kleiner, so nähert sich die Summe $(p_e + p_a)$ dem Werte $2 p_e$.

Im Grenzfall, d. h. im ruhenden Gas, wird der Faktor $\frac{2 p_e}{p_e + p_a} = 1$.

Mit abnehmender Druckdifferenz wird also die Gasströmung immer flüssigkeitsähnlicher.

β) Wird der Austrittsdruck des Gases $p_a = 0$, so nimmt der Faktor den Wert 2 an. Das Volumen des hindurchgeströmten Gases ist also nur halb so groß wie das einer Flüssigkeit von gleichem Viskositätskoeffizienten.

d) Die Strömungs-Strukturkonstante der Kapillaren.

Wenn man ein und dieselbe Kapillare von einer Flüssigkeit bzw. einem Gas durchströmen läßt und dabei keine Änderungen der Kapillarstruktur (Form und Größe des Querschnitts) auftreten, so kann man aus den Strömungsgleichungen die Strukturkonstante der Kapillare eliminieren. Man erhält für Poren:

$$\frac{r^4 \pi}{8} = \underbrace{\frac{v l \eta}{t (p_e - p_a)}}_{\text{Flüssigkeits-}}, = \underbrace{\frac{v l \eta}{t (p_e - p_a)} \frac{2p}{(p_e + p_a)}}_{\text{Gas-Strömung}} \qquad (6a)$$

und für Spalte:

$$\frac{2 \beta^3 \cdot L}{3} = \quad \text{„} \qquad \text{„} \qquad (6b)$$

Man erkennt aus diesen Gleichungen, daß zur Charakterisierung der Kapillarstruktur und zur Berechnung der Kapillarweite die Kenntnis der auf der rechten Seite stehenden Versuchsvariablen experimentell gesichert sein muß.

Hinsichtlich des Viskositätskoeffizienten ist jedoch die Frage zu beantworten, ob sein Zahlenwert von der Größe des Kapillarenquerschnittes unabhängig ist oder ob er unter dem Einfluß der Wandkräfte mit abnehmender Querschnittsgröße ansteigt?

Nach den sehr sorgfältigen Messungen, die R. Bulkley[4]) mit Platin- und Glaskapillaren ausführte, deren innerer Radius 9,35 und 5,59 μ betrug, zeigen weder Leitfähigkeitswasser noch verschiedene polare und apolare organische Solventien eine Abweichung vom Hagen-Poiseuille-Gesetz. Trägt man die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten durch diese Kapillaren als Funktion des treibenden Druckes auf, so ergeben sich gerade Linien, die durch den Nullpunkt gehen.

Der Verfasser schließt aus seinen Messungen, daß für die untersuchten Flüssigkeiten erst innerhalb eines Wandabstandes von 0,02 bis 0,03 μ mit einem Anwachsen des Viskositätskoeffizienten zu rechnen ist. Man kann hieraus folgern, daß in Kapillaren, deren Radius kleiner als 0,5 μ ist, der Viskositätskoeffizient der Flüssigkeiten über den der freien Flüssigkeiten ansteigt.

Bei Gasen wird dieser Anstieg wohl erst bei einem wesentlich kleineren Kapillarradius einsetzen.

Diese Umstände lassen es angebracht erscheinen, den Viskositätskoeffizienten grundsätzlich als eine strukturabhängige Größe zu betrachten, die nur mit Vorbehalt zu den experimentell genau bestimmbaren Versuchsvariablen gerechnet werden kann.

2. Die laminare Flüssigkeits- und Gasströmung durch Kapillarsysteme.

Zur Entwicklung der Durchlässigkeitsbegriffe wollen wir den theoretischen Betrachtungen zwei sehr einfach gebaute homodisperse Kanalsysteme zugrunde legen, die sich aus den vorher behandelten poren- und spaltförmigen Kapillaren in leichter Weise erzeugen lassen.

Die Bauvorschriften für diese beiden Modelle, deren Strukturgrößen wir den Index 1 geben, sind folgende:

Alle Kanäle des d cm dicken Kapillarsystems, die untereinander gleiche Querschnittsform und -größe besitzen, sind an ihren beiden Enden offen und verlaufen senkrecht zur Oberfläche durch die undurchdringliche Wandsubstanz (kompakte Materie) des Aggregates hindurch.

a) Die Strömungsgleichungen.

Für die Flüssigkeitsströmung durch das Poren- bzw. Spaltsystem ergeben sich dann folgende Gleichungen:

$$V = \frac{r_1^2 r_1^2 \pi N_1 F t (p_e - p_a)}{8 \eta d} \qquad (7a)$$

$$V = \frac{\beta_1^2 2\beta_1 L_1 F t (p_e - p_a)}{3 \eta d}. \qquad (7b)$$

Hierin bezeichnen: V das durch die Fläche F des Aggregates hindurchgeströmte Flüssigkeitsvolumen; N_1 die Zahl der Porenöffnungen pro qcm der Fläche F; L_1 die Summe der Längen aller Spalte, die auf einem Quadratzentimeter der Fläche F vorhanden sind. Alle übrigen Bezeichnungen sind aus dem Vorhergehenden bekannt.

Für die Gasströmung findet man:

$$V = \frac{r_1^2 r_1^2 \pi N_1 F t (p_e - p_a)}{8 \eta d} \cdot \frac{(p_e + p_a)}{2p} \qquad (8a)$$

$$V = \frac{\beta_1^2 2\beta_1 L_1 F t (p_e - p_a)}{3 \eta d} \cdot \frac{(p_e + p_a)}{2p}. \qquad (8b)$$

b) Die Strömungs-Strukturkonstanten.

Eliminiert man aus diesen Gleichungen — in analoger Weise wie bei den Einzelkapillaren — die Strömungs-Strukturkonstanten, so findet man für Poren:

$$\frac{r_1^2 r_1^2 \pi N_1}{8} = \frac{V d \eta}{F t (p_e - p_a)}, = \frac{V d \eta}{F t (p_e - p_a)} \cdot \frac{2p}{(p_e + p_a)} \qquad (9a)$$

und für Spalte:

$$\frac{\beta_1^2 2\beta_1 L_1}{3} = \quad " \qquad\qquad " \qquad (9b)$$

Flüssigkeits- Gas-Strömung.

In diesen Gleichungen ist offenbar die Summe aller Poren- bzw. Spalt-Querschnitte ($r_1^2 \pi N_1$ bzw. $2\beta_1 L_1$) zahlenmäßig identisch mit dem Hohlraumvolumen (W) pro ccm der betrachteten Kapillarsysteme. Den Zahlenwert dieser Größe können wir auf verschiedene Weise experimentell messen, z. B. durch Bestimmung des Wassergehaltes pro Kubikzentimeter des Kanalsystems. Setzt man diesen Wert dann in die obigen Gleichungen ein, so erhalten wir ohne weiteres die Möglichkeit, den Porenradius (r_1) und die Porenzahl (N_1) bzw. die halbe Spaltbreite (β_1) und die Spaltlänge (L_1) aus experimentell gut meßbaren Größen zu berechnen.

Da wir aber in der Regel nicht wissen, wie die innere Struktur eines realen Kapillarsystems beschaffen ist, so wollen wir vorläufig die Summe der Poren- bzw. Querschnitte als unbekannte Strukturgröße auf den linken Seiten der beiden Gleichungen stehen lassen, aber das Hohlraumvolumen W als eine für die Durchlässigkeit der Hohlraumsysteme sehr wichtige und charakteristische Größe hervorheben. Über die Beurteilung des Viskositätskoeffizienten ist das Grundsätzliche schon auf Seite 165 gesagt worden, wir können

[4]) R. Bulkley, Bur. Standards J. Res. **6**, 88 (1931); „Viscous Flow and Surface Films". Vgl. auch F. Erbe, Kolloid-Z. **59**, 31, 195 (1932); „Blockierungsphänomene bei Ultrafiltern".

uns deshalb hier auf eine kurze Wiedergabe einiger Beobachtungen beschränken, die bei der Flüssigkeitsströmung durch sehr engkapillare Membranen gemacht wurden und die Strukturabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten beleuchten.

W. W. Lepeschkin[5]) berichtet, daß durch Pergamentpapier und trockene Kollodiummembranen, deren Porendurchmesser auf 0,5—40 $\mu\mu$ zu schätzen ist, die Strömungsgeschwindigkeit nicht mit dem Druck linear auf 0 absinkt, sondern noch bei endlichen Drucken verschwindend klein wird. „Diese Tatsache ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß sich alle Wassermoleküle innerhalb der Membran unter der Einwirkung der molekularen Anziehung der Porenwände befinden, so daß eine Kraft nötig ist, um diese Anziehung bei der Filtration zu überwinden." Der Radius der molekularen Anziehung wird auf 9—80 $\mu\mu$ geschätzt. (Wir haben bei unseren Messungen noch keine derartigen Beobachtungen gemacht, doch zweifeln wir nicht an der Möglichkeit dieser Erscheinung.)

Bei der trockenen Kollodiummembran ($d = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ cm, $W = 0{,}03$) wurde bei einem Druck von 28,5 cm Wassersäule die Strömungsgeschwindigkeit $= 0$.

Dieser Druck betrug beim Pergamentpapier
Nr. 1 ($d = 18{,}10^{-3}$ cm) 7,7 cm,
Nr. 2 ($d = 5{,}5^{-3}$ cm) 2,5 cm,
Nr. 3 ($d = 2{,}8^{-3}$ cm) 3,6 cm.

Interessant sind ferner die mehrfach bestätigten Beobachtungen[6]), daß die Durchlaufzeiten von Wasser und einer Rohrzuckerlösung bei Anwendung eines Membranfilters in demselben Verhältnis zueinander stehen wie bei Anwendung eines Ostwald-Viskosimeters, während Salzlösungen bestimmter Konzentration, die in einem Viskosimeter einen größeren Viskositätswert besitzen als reines Wasser, durch Membranfilter schneller hindurchfiltrieren als reines vorfiltriertes Wasser.

Daß auch die Fläche und die Dicke eines Kapillarsystems unter bestimmten Strukturverhältnissen strukturabhängig sein können, wurde schon früher[7]) von uns betont. An anderer Stelle werden wir noch einmal darauf zurückkommen.

Diese kurzen Bemerkungen über die Strömungs-Strukturkonstanten bzw. über die Anwendbarkeit des Hagen-Poiseuille-Gesetzes auf Kapillarsysteme mögen hier als Kritik genügen, zumal die Abweichungen von diesem Gesetz — wenn man von sehr engen Kapillarsystemen absieht — in der Regel nicht groß sind.

Darcy[8]) war der erste, der aus Messungen der Strömungsgeschwindigkeit von Wasser durch Schichten feinkörnigen Sandes zu dem Resultat gelangte, daß bei gleicher Temperatur der Quotient

$$\frac{V d}{F t (p_e - p_a)}$$

eine konstante Größe besaß, sofern man mit kleinen Strömungsgeschwindigkeiten arbeitete. Der Temperatureinfluß auf die Strömung wurde von ihm noch nicht untersucht.

Ohne den später zu beschreibenden Messungen vorzugreifen, wollen wir hier schon hervorheben, daß für fast alle gröberen Kapillarsysteme nicht nur eine befriedigende Konstanz des Quotienten:

$$\frac{V_F d \eta_F}{F t (p_e - p_a)}$$

für Flüssigkeiten bzw.

$$\frac{V_G d \eta_G}{F t (p_e - p_a)} \quad \frac{2p}{(p_e + p_a)}$$

für Gase festgestellt wurde, sondern sich auch für beide Quotienten ein identischer Zahlenwert ergab, wenn man ein und dasselbe Kapillarsystem von einer Flüssigkeit bzw. einem Gas durchströmen ließ.

c) Die Durchlässigkeitsbegriffe.

Die eben ausführlich behandelten Strömungs-Strukturkonstanten stellen offenbar recht komplexe und darum sehr unhandliche Größen dar, die man für den praktischen Gebrauch zweckmäßig vereinfachen muß. Als „Durchlässigkeit D" (für Flüssigkeiten) bzw. „Gas-Durchlässigkeit D_G" bezeichnen wir — wie es technisch üblich ist — die Quotienten:

$$D = \frac{V}{F t (p_e - p_a)} \tag{10a}$$

$$D_G = \frac{V}{F t (p_e - p_a)} \quad \frac{2p}{(p_e + p_a)}. \tag{10b}$$

Als Maßeinheiten gebrauchen wir: ccm, qcm, sec, g. Die Durchlässigkeiten stellen dann die äußere Geschwindigkeit der Flüssigkeit bzw. des Gases in cm/sec pro Einheit des Druckunterschiedes dar. Dimension: cm^2 sec/g.

Um diese Werte in absoluten (cgs-) Einheiten auszudrücken, müssen sie durch 981 dividiert werden.

[5]) W. W. Lepeschkin, Kolloid-Z. **65**, 184 (1933).
[6]) Duclaux und Ererra, Kolloid-Z. **38**, 54 (1926); Manegold und Hofmann, Kolloid-Z. **50**, 207 (1930); Bruckner, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **76**, 3 (1926); Erbe, Kolloid-Z. **59**, 32 (1932) u. a.
[7]) E. Manegold, Kolloid-Z. **61**, 140 (1932).
[8]) H. Darcy, Les fontaines publiques de la ville de Dijon (1856).

(In der Technik bedient man sich auch sehr häufig der „Durchlaufszeit" z bzw. Z zur Charakterisierung der Kapillarsysteme. Man versteht darunter die Zeit z in Sekunden bzw. Z in Minuten, die verstreicht, um 100 bzw. 1 ccm Wasser von Zimmertemperatur durch 100 bzw. 1 qcm Oberfläche unter einem Überdruck von 1 Atm. hindurchzupressen. Zwischen diesen Zeiten und der Durchlässigkeit bestehen die Umrechnungsgleichungen:

$$D = \frac{9{,}68 \cdot 10^{-4}}{z}, \quad \text{bzw.} \quad = \frac{9{,}68 \cdot 10^{-4}}{Z \cdot 60}).$$

Die Gleichungen

$$D\,d = \frac{V\,d}{F\,t\,(p_e - p_a)} \tag{11a}$$

$$D_G\,d = \frac{V\,d}{F\,t\,(p_e - p_a)} \cdot \frac{2\,p}{(p_e + p_a)} \tag{11b}$$

liefern die äußere Geschwindigkeit pro Einheit des Druckgefälles, d. h. den „Durchlässigkeitskoeffizienten". Dimension: $cm^3\,sec/g$.

Die „spezifischen Durchlässigkeiten" stellen schließlich die früher als Strömungs-Strukturkonstanten provisorisch gekennzeichneten Quotienten dar:

$$D\,d\,\eta = \frac{V\,d \cdot \eta}{F\,t\,(p_e - p_a)} \tag{12a}$$

$$D_G\,d\,\eta = \frac{V\,d\,\eta}{F\,t\,(p_e - p_a)} \cdot \frac{2\,p}{(p_e + p_a)}. \tag{12b}$$

Diese Größen drücken die äußere Geschwindigkeit pro Einheit des Druckgefälles für eine Flüssigkeit bzw. ein Gas vom Viskositätskoeffizienten $\eta = 1$ aus, wobei η in cg*s-Einheiten gemessen wird.

Ist die Durchlässigkeit in absoluten Einheiten gemessen, so muß η in Poisen ausgedrückt werden.

In beiden Maßsystemen erhält man dann für die spezifische Durchlässigkeit denselben Zahlenwert. Sie hat die Dimension einer Fläche.

d) Die in der Literatur vorliegenden Definitionen der Gasdurchlässigkeit.

Um die verschiedenen in der Literatur auftretenden Definitionen der Gasdurchlässigkeit auf die von uns benutzte Größe D_G umzurechnen, geben wir in diesem Abschnitt eine Übersicht über die dazugehörigen Umrechnungsgleichungen.

Auf der linken Seite dieser Gleichungen befindet sich stets der in der Literatur vorliegende und der Definition der Gasdurchlässigkeit dienende Ausdruck.

Der Übersichtlichkeit wegen schreiben wir für die von uns benutzte Größe noch einmal die Bestimmungsgleichung hin:

$$D_G = \frac{V\,2\,p}{F\,t\,(p_e - p_a)\,(p_e + p_a)}.$$

Diese „Gasdurchlässigkeit" gibt das Gasvolumen in ccm an, gemessen unter dem mittleren Druck innerhalb des Kapillarsystems $(p_e + p_a)/2$, das bei der Versuchstemperatur und bei einer Druckdifferenz von 1 g/qcm in 1 sec, durch 1 qcm der Oberfläche hindurchströmt.

In welchen Einheiten hier die Drucke p und $(p_e + p_a)/2$ gemessen werden, ist gleichgültig, wenn nur die gleiche Einheit benutzt wird.

Die Größe ist noch abhängig:

a) von der inneren Struktur des Kapillarsystems.
b) von der Dicke des Kapillarsystems.
c) von der Gasart und der Versuchstemperatur.

1. $$\frac{V}{F\,t\,(p_e - p_a)} = \frac{D_G\,(p_e + p_a)}{2\,p}.$$

Dieser Durchlässigkeitswert ist abhängig:

a) von der inneren Struktur des Kapillarsystems.
b) von der Dicke des Kapillarsystems.
c) von der Gasart und der Versuchstemperatur.
d) von dem mittl. Gasdruck im Kapillarsystem.
e) von dem Druck im Volummeßraum.

2. $$\frac{V\,d}{F\,t\,(p_e - p_a)} = \frac{D_G\,d\,(p_e + p_a)}{2\,p}.$$

Die Abhängigkeit von der Dicke ist ausgeschaltet. Im übrigen gelten die unter 1 angeführten Abhängigkeiten.

3. $$\frac{V\,d\,p}{F\,t\,(p_e - p_a)} = \frac{D_G\,d\,(p_e + p_a)}{2}.$$

Die Abhängigkeit vom Druck im Volummeßraum fällt fort, sonst gelten die unter 2 verzeichneten Abhängigkeiten. Die richtige Wahl der Druckeinheit ist zu beachten.

4. $$\frac{V\,d\,p\,2}{F\,t\,(p_e - p_a)\,(p_e + p_a)} = D_G\,d.$$

Der Wert (Durchlässigkeitskoeffizient) ist abhängig:

a) von der inneren Struktur des Kapillarsystems,
b) von der Gasart und der Versuchstemperatur.

5. $$\frac{V\,d\,p\,2\,\eta}{F\,t\,(p_e - p_a)\,(p_e + p_a)} = D_G\,d \cdot \eta.$$

Dieser Durchlässigkeitswert ist mit der spezifischen Durchlässigkeit identisch. Er ist nur noch abhängig von der inneren Struktur des Kapillarsystems.

6. Will man die Gasdurchlässigkeit umrechnen in die Stoffmenge in Gramm oder Mol, die in D_G ccm des Gases enthalten ist, so findet man für die Stoffmenge in Gramm (G) bzw. in Mol (G_m) folgende Gleichungen:

$$G = D_G \cdot \varrho, \; = \frac{D_G\,\varrho_0\,(p_e + p_a)}{p_0\,2} \cdot \frac{273}{T}$$

$$G_m = \frac{D_G\,\varrho}{M}, = \frac{D_G\,\varrho_0\,(p_e + p_a)}{p_0\,M \cdot 2} \cdot \frac{273}{T}$$

$$= \frac{D_G\,(p_e + p_a)}{22400 \cdot 2\,p_0} \cdot \frac{273}{T}.$$

Hierin bezeichnen: ϱ das spez. Gewicht des Gases bei der absoluten Versuchstemperatur T und dem Druck $(p_e + p_a)/2$; ϱ_0 das spez. Gewicht des Gases bei der Temperatur $T = 273$ und 1 Atm.

Man erkennt aus diesen Gleichungen, daß bei konstanter „Gasdurchlässigkeit" (diese Größe stellt ein Gasvolumen dar) und bei konstanter Versuchstemperatur die hindurchgeströmte Stoffmenge nicht konstant ist, sondern mit dem Druck $(p_e + p_a)/2$ anwächst (vgl. die auf S. 169 gemachten Bemerkungen über die Temperaturabhängigkeit der Gasströmung).

e) Über die Maßeinheit der Durchlässigkeit.

Zur Wahl der Maßeinheit für die Durchlässigkeit der Kapillarsysteme für Flüssigkeiten oder Gase liegen in der Literatur folgende Vorschläge vor:

a) In dem Amerikanischen Petroleum-Institut hat man auf Vorschlag von R. D. Wyckoff, H. G. Botset, M. Muskat und D. W. Reed[9]) für Flüssigkeiten die Maßeinheit von 1 „Darcy" angenommen. Ein Kapillarsystem besitzt die Durchlässigkeit von 1 Darcy, wenn 1 ccm einer Flüssigkeit, deren Viskositätskoeffizient 1 Zentipoise beträgt (z. B. Wasser von 20°) unter einem Druckgefälle von 1 Atm./cm durch 1 qcm in 1 sec hindurchfließt.

Diese Größe ist ihrem Inhalt nach völlig identisch mit der von uns eingeführten „Spezifischen Durchlässigkeit", die im cg*s-System — gemessen — durch $Dd\eta$-Einheiten ausgedrückt wird.

Die Umrechnungsgleichung lautet:

$$1\ \text{Darcy} = 9{,}87 \cdot 10^{-9}\ \text{cgs-Einheiten}\ (p_e - p_a)\ \text{in dyn/qcm},\ \eta\ \text{in Poisen, d. h. cm}^{-1}\,\text{g/sec}^{-1}$$
$$\text{oder cg*s-Einheiten}\ (p_e - p_a)\ \text{in g/qcm},\ \eta\ \text{in cm}^{-1}\,\text{g*/sec}^{-1}.$$
$$\text{oder } Dd\eta\text{-Einheiten}$$

b) Für die Maßeinheit der Gasdurchlässigkeit schlägt F. T. Carson[10]) die Bezeichnung „Perm" vor.

Ein Kapillarsystem besitzt die Gasdurchlässigkeit von 1 Perm, wenn unter einem Druck von 1 dyn/qcm 1 ccm eines Gases bei der Versuchstemperatur durch 1 qcm in 1 sec hindurchströmt.

Diese Größe ist — ihrem Inhalt nach — der von uns benutzten Durchlässigkeit D für Flüssigkeiten gleichzusetzen. Sie unterscheiden sich nur dadurch, daß die erstere im absoluten cgs-System und die unsrige im cg*s-System ausgedrückt ist.

1 Perm = 981 cg*s-Einheiten
oder D-Einheiten.

Der von Carson gemachte Vorschlag eignet sich — nach unserer Ansicht — sehr gut für die Durchlässigkeit eines Kapillarsystems für inkompressible Flüssigkeiten, für Gase ist er aber nicht ausreichend, weil die Angabe des Druckes fehlt, unter dem das Gasvolumen gemessen wurde.

Wir halten es für zweckmäßig, das Gasvolumen unter dem im Kapillarsystem herrschenden mittleren Druck $(p_e + p_a)/2$ anzugeben, weil dann der Zusammenhang mit der Flüssigkeitsdurchlässigkeit formal gewahrt bleibt.

Wählt man die von uns benutzte — im cg*s-System gemessene — Gasdurchlässigkeit D_G, so besitzt ein Kapillarsystem die Gasdurchlässigkeit $D_G = 1$, wenn unter einem Eintrittsdruck von 1,5 g/qcm und einem Austrittsdruck von 0,5 g/qcm bei der Versuchstemperatur 1 ccm des Gases (gemessen unter dem Druck von 1 g/qcm) durch 1 qcm in 1 sec hindurchtritt.

Die absolute cgs-Einheit der Gasdurchlässigkeit entspricht dann 981 cg*s-Einheiten oder 981 D_G-Einheiten. [Vgl. hierzu Gl. (10b)].

Wenn wir zu diesen beiden Vorschlägen Stellung nehmen, so erscheint uns die Einführung des Namens Darcy zur Kennzeichnung der spezif. Durchlässigkeit der Kapillarsysteme für strömende Flüssigkeiten und Gase sehr angebracht. Der Ausdruck „Perm" oder „Graham" könnte vielleicht zur Kennzeichnung der Kapillarsysteme hinsichtlich ihrer Durchlässigkeit für diffundierende Teilchen herangezogen werden, da sich eine besondere Einheit für die spezif. Durchlässigkeit für strömende Gase erübrigt.

Die im cgs-System gemessene „Spezifische Durchlässigkeit" stellt zweifellos eine unnatürlich große Einheit dar, mit der man sich aber abfinden muß, wenn man diese Größe zu weiteren Berechnungen, z. B. der Kapillardimensionen verwenden will. Ist das nicht beabsichtigt, so kann man sich ohne Nachteil vom cgs-System entfernen und eine andere Einheit wählen, die bequemer erscheint. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Benutzung der „Atmosphäre" als Druckeinheit und der „Zentipoise" als Einheit des Viskositätskoeffizienten — wobei glücklicherweise der Viskositätskoeffizient des Wassers bei 20° gerade 1 Zenti-

[9]) R. D. Wyckoff usw., Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists **18**, 161 (1934). „Measurement of Permeability of Porous Media."

[10]) F. T. Carson, Bur. Standards Res. Pap. **12**, 567 (1934).

poise beträgt — zur Verkleinerung der Durchlässigkeitseinheit eine recht gute Lösung.

Für uns würde es eine unnötige Belastung bedeuten, wollten wir die „Darcy-Einheit" zur Charakterisierung der Kapillarsysteme benutzen, da wir sie bei Strukturberechnungen doch auf cgs-Einheiten umrechnen müssen. Wir werden also auch weiterhin die $D\,d\,\eta$-Einheit beibehalten. Es erscheint uns nicht zweckmäßig, diese Größe durch einen einzigen Buchstaben oder einen besonderen Namen auszudrücken, denn sie ist so komplexer Natur, daß eine weitere Zusammenfassung oder eine besondere Benennung den Einblick noch mehr verschleiern würde.

Wir schlagen aber vor, für Instrumente, die die Durchlässigkeit von Kapillarsystemen für Flüssigkeiten bzw. Gase zu messen gestatten, die Bezeichnung „Darcymeter" zu benutzen.

3. Die laminare Strömung durch verzweigte und unter sich verbundene Kanäle (Kanalverzweigungsstruktur).

Bei den vorhergehenden mathematischen Betrachtungen wurde stets vorausgesetzt, daß sich die Strömung in einem unverzweigten Kanalsystem abspielt. Die Kapillaren lagen als homodisperse Kanäle, die keine Verzweigung aufweisen, in der Wandsubstanz eingebettet.

Diese Annahme ist für reale Kapillarsysteme sicherlich nicht gerechtfertigt, sondern es müssen auch Kapillarverzweigungen und Kapillarbrücken berücksichtigt werden.

Wir haben uns sehr darum bemüht, in der Literatur irgendwelche quantitativen Unterlagen über die Strömung durch verzweigte und unter sich verbundene Kapillaren aufzufinden, aber unser Suchen war so gut wie ganz ergebnislos. Dieses Resultat war um so erstaunlicher, weil doch gerade die Strömung durch derartige Kanalsysteme eine in der Natur und in der Technik recht alltägliche Erscheinung ist. Nur in einer Monographie von A. Fick aus dem Jahre 1885 [„Die medizinische Physik", 3. Aufl. (Braunschweig 1885)] fanden wir einen Hinweis auf Versuche von Jacobson, der sich mit der Strömung in einer Kapillare befaßt, die sich an irgendeiner Stelle in zwei gleiche Kapillaren verzweigt, durch die das Wasser ausfließt. Der Verfasser studiert den Einfluß des Verzweigungswinkels auf die insgesamt und auf die durch jeden Kapillarzweig hindurchfließende Wassermenge. Diese Versuche sind zwar für uns sehr wichtig, aber sie sagen uns noch nichts über die Strömung in „verzweigten und unter sich verbundenen "Kanälen, bei denen also — im einfachsten Fall — zwei Kanäle durch einen dritten Kanal brückenartig verbunden sind. Hierüber haben wir, wegen fehlender Versuchsdaten, einige Versuche angestellt, die nur einen orientierenden Charakter besitzen können, da eine umfassendere Bearbeitung dieses Problems uns zu weit aus dem Rahmen dieser Arbeit entfernt haben würde.

a) Die Ergebnisse der Jacobson'schen Messungen (vgl. Fig. 1).

„Aus einem Behälter mit konstantem Niveau floß das Wasser zunächst in ein waagerechtes zylindrisches Rohr, dessen Durchmesser hinlänglich klein und dessen Länge hinlänglich groß war, um sicher zu sein, daß darin der Strom dem Poiseuille'schen Gesetze folgte. Aus diesem Rohr konnte die Flüssigkeit in zwei Röhren von demselben Durchmesser wie die erste weiterströmen, welche beide ins Freie ausmündeten. Den Winkeln zwischen den drei Röhrenachsen konnten verschiedene Werte erteilt werden. Insbesondere konnte z. B. die eine Zweigröhre die Verlängerung der Stammröhre bilden und die andere konnte unter spitzem, rechtem oder stumpfem Winkel davon abzweigen. Beobachtet wurde in allen Fällen die aus jeder Zweigröhre ausfließende Wassermenge, woraus die mittlere Geschwindigkeit gefunden werden kann, sowohl in jeder Zweigröhre als auch in der Stammröhre. Ferner wurde der Druck an verschiedenen Stellen der Stammröhre und jeder Zweigröhre beobachtet, diese Daten lassen das Gefälle überall erkennen."

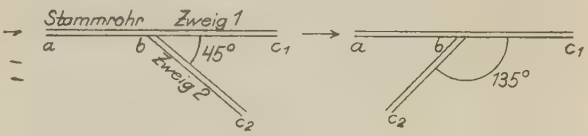

Fig. 1

Die Ergebnisse:

a) „Die Eröffnung eines Seitenzweiges vergrößert bei konstanter Druckhöhe die Geschwindigkeit des Stammstromes über die bei geschlossenem Seitenzweig in merklich gleichem Maße, unter welchem Winkel auch der Seitenzweig abgeht, die Summe der mittleren Geschwindigkeiten in beiden Stromzweigen ist also unabhängig vom Verzweigungswinkel".

Druckhöhe 874 mm			
Verzweigungswinkel:	45°	135°	150°
Gesamte Wassermenge $q_1 + q_2$:	30557 g	30643 g	30470 g

b) „Das Verhältnis, nach welchem sich der Stammstrom in die beiden Zweigströme teilt, hängt vom Verzweigungswinkel ab, und zwar fließt von der gesamten Wassermenge um so mehr durch die Verlängerung des Stammstromes, je größer der Winkel ist."

Aus einer großen Zahl von Versuchen findet Jacobson für das Verhältnis der Wassermengen q_2/q_1, die bei verschiedenen Verzweigungswinkeln

durch die beiden Zweigrohre fließen, folgende Werte:

Verzweigungswinkel:	30°	45°	90°	135°	150°
q_2/q_1:	0,782	0,719	0,615	0,573	0,564

Beträgt z. B. die insgesamt durch das Stammrohr geflossene Wassermenge 30500 g, so laufen bei einem Verzweigungswinkel von 45° durch den Zweig 1 17743 g und durch den Zweig 2 12759 g. Bei einem Verzweigungswinkel von 135° betragen die Teilmengen 19390 bzw. 11110 g.

c) Die Strömung in geknickten Rohren.

„Um knieförmig geknickte Rohre herzustellen, brauchte man nur den geraden Schenkel bc_1 zu versperren, dann strömte das Wasser durch die geknickte Röhre abc_2. In diesen Versuchen wurde stets die Geschwindigkeit in der geknickten Röhre verglichen mit der Geschwindigkeit, welche dieselbe Druckhöhe des Speisebehälters in einer gleich langen geraden Röhre hervorbringt. Es stellte sich dabei heraus, daß der Unterschied um so größer ausfällt, je größer der Winkel zwischen dem Zweigrohr und dem verlängerten Stammrohr ist. Indessen ist er selbst für sehr große Werte dieses Winkels nicht sehr bedeutend."

Zum Beispiel:

Druckhöhe 602 mm. Knickwinkel 150°.
Wassermenge im geraden Rohr in der Zeit t: 18450 g
Wassermenge im geknick. Rohr in der Zeit t: 16402 g.
16402/18450 = 0,89.

b) Messungen von Solf und Zetsch an zwei überbrückten Rohren (vgl. Fig. 2).

Die Apparatur bestand aus zwei waagerecht liegenden kapillaren Stammrohren (Länge je 150 cm, lichte Weite 0,26—0,28 cm), von denen jedes auf seinem mittleren Teil — in einem Abstand von je 25 cm — insgesamt sechs senkrecht nach oben stehende Steigrohre trug. An der Einschmelzstelle eines jeden Steigrohres wurde ein kleiner Glasstutzen angeschmolzen, der denselben inneren Durchmesser besaß wie die beiden Stammrohre. Diese Stutzen liegen mit den beiden Stammrohren in derselben Horizontalebene. Sie dienen zum Anschluß der in allen möglichen Kombinationen anschließbaren Verzweigungskapillaren. Mit einem Hahn konnte jedes von ihnen vom Durchfluß abgeschlossen werden. In den Steigrohren wurde der herrschende Wasserdruck abgelesen. Die beiden Stammrohre, deren gegenseitiger Abstand etwa 60 cm betrug, wurden von einem gemeinsamen hochstehenden Wasserbehälter gespeist, dessen Niveau während des Versuches durch einen Überlauf konstant gehalten wurde.

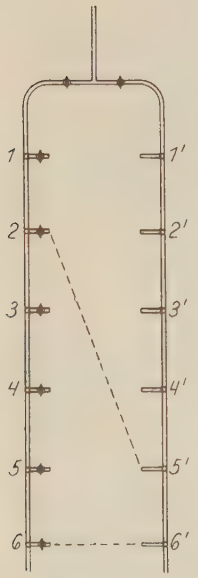

Fig. 2

Der Durchfluß durch diese Rohre wurde so einreguliert, daß bei abgeschlossenen Verzweigungen in den gegenüberliegenden Steigrohren 1,1′ bzw. 2,2′ usw. keine Druckdifferenz bestand.

Die in dieser Grundstellung hindurchgeflossene Wassermenge, die stets in zwei großen Mensuren aufgefangen wurde, betrug pro sec und pro 1 g/qcm Druckunterschied:

$$Q_0 = 0{,}175 \text{ ccm/sec} \cdot \text{g/qcm bei } 17{,}5°.$$

In dem angewandten Druckbereich von 20—45 g/qcm war dieser Zahlenwert vom Druck unabhängig.

Öffnete man nun zwischen zwei gegenüberliegenden Steigrohren 2,2′ bzw. 6,6′ usw. die Verzweigungsrohre, so änderte das an dem Q_0-Wert nichts, denn Verbindungskanäle, zwischen denen keine Druckdifferenz besteht, sind natürlich „tot". Schaltet man nun aber außer der Verbindung 6,6′ auch noch den Kanal 2,5′ ein (vgl. Fig. 2), so fließt durch die beiden Stammkapillaren nicht mehr dieselbe Wassermenge wie früher (nämlich $Q_0/2$), sondern jedes Rohr zeigt jetzt einen anderen q-Wert, deren Summe größer ist als Q_0.

Das Stammrohr mit der auslaufenden Verzweigung transportiert eine kleinere Wassermenge als das Rohr mit der einlaufenden Verzweigung. Da hierdurch die Druckverteilung in den beiden Stammrohren verändert wird, so tritt auch jetzt ein Druckunterschied an der früher „toten" Verbindung 6,6′ auf, der eine schwache Wasserströmung von 6′ nach 6 veranlaßt. Die „tote" Verbindungskapillare wird also durch Einschaltung einer „aktiven" Querverbindung selbst schwach „aktiv".

Bei den von uns ausgeführten Versuchen erhöhte sich durch Einschaltung der verschiedenen Querverbindungen der Zahlenwert von Q_0 auf $Q = 0{,}19$ bis $0{,}22$ — also auf das 1,08- bis 1,25-fache des Q_0-Wertes.

Die Zunahme war jedoch bei Einschaltung einer aktiven Querverbindung nicht mehr vom Druck unabhängig, sondern sie nahm mit wachsendem Druckunterschied ab, weil an den Stellen, wo ein Verzweigungskanal in eine Stammkapillare einläuft, deutlich Turbulenzerscheinungen auftraten, die sich durch unregelmäßiges Schwanken

des Wassermeniskus in den betreffenden Steigrohren zu erkennen gaben.

Diese Messungen, die noch weitgehend zu vervollständigen sind, führen zu folgendem wichtigen Resultat:

Wenn man die an diesem Modellversuch gewonnenen Ergebnisse auf ein Kapillarsystem übertragen darf, so fließt unter sonst gleichen Bedingungen durch ein Kapillarsystem mit verzweigten und unter sich verbundenen Kanälen mehr Wasser hindurch als durch ein unverzweigtes Kanalsystem.

Die von uns aus dem Hagen-Poiseuille-Gesetz entwickelten Gleichungen zur Berechnung des Porenradius bzw. der halben Spaltbreite setzen aber stets den Durchfluß durch ein unverzweigtes Kanalsystem voraus, wenn wir nun in diese Gleichungen die Werte der Wasser- bzw. Luftdurchlässigkeit einsetzen, die sich de facto auf ein verzweigtes Kanalsystem beziehen, so muß der berechnete Porenradius bzw. die berechnete halbe Spaltbreite etwas größer ausfallen, als es der Wirklichkeit entspricht. Wir werden später noch einmal auf dieses Resultat zurückkommen.

4. Die Strömung verdünnter Gase durch grobe Kapillaren (Molekularströmung).

a) Die Strömung durch Einzelkapillaren.

α) Allgemeine Bemerkungen. Zahlreiche Untersuchungen haben bewiesen, daß die Strömung verdünnter Gase durch grobe Kapillaren nicht mehr dem Hagen-Poiseuille-Gesetz folgt, sondern daß es mit abnehmendem Druck in wachsendem Maße überschritten wird. Die hindurchgeströmte Gasmenge kann bei sehr niedrigen Gasdrucken um mehrere Zehnerpotenzen größer sein, als sich nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz erwarten läßt[11]).

Dieser auffällige Unterschied erklärt sich aus der Tatsache, daß mit abnehmendem Gasdruck die Schichtenströmung immer stärker von der Molekularbewegung überdeckt wird:

Bei normalen Verhältnissen — d. h. bei vorliegender Schichtenströmung — ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle sehr klein, jedes Molekül bleibt — grob gesprochen — während der Strömung durch ein Rohr in der Schicht, in der es sich auch beim Eintritt in das Rohr befand. Diese Schicht können wir — aus Gründen der Anschaulichkeit — als den „Spielraum" des betreffenden Moleküls bezeichnen. Je geringer der Druck wird, desto größer wird die mittlere freie Weglänge bzw. der Spielraum des Moleküls Der Einfluß der inneren Reibung (η) auf die Gasströmung wird von dem Einfluß der äußeren Reibung (ε) dabei um so mehr überdeckt, je größer der prozentuale Anteil derjenigen Moleküle wird, die mit der Wand in Berührung kommen. Wird bei sehr geringen Gasdrucken die mittlere Weglänge bzw. der Durchmesser des molekularen Spielraums wesentlich größer als der Rohrdurchmesser, so wird der Einfluß der äußeren Reibung auf die Strömung verschwindend klein. Die anfängliche Schichtenströmung geht mit abnehmendem Gasdruck schließlich infolge der diffusen Reflexion der Moleküle an der Wand in eine reine „Molekularströmung" über.

Während bei den benetzenden Flüssigkeiten stets eine „ruhende Wandschicht" von endlicher Dicke vorliegt, kann man bei Gasen sicherlich niemals streng von einer ruhenden Wandschicht sprechen, denn die Moleküle, die in einem bestimmten Zeitpunkt mit der Wand in Berührung sind, befinden sich relativ zu ihr nicht in Ruhe. Sie stoßen vielmehr auf die Wand, werden reflektiert, geraten wieder in die strömende Hauptmenge des Gases und so fort. Strömt die Hauptmenge des Gases an einer derartigen Wandschicht vorbei, so nimmt — im Ganzen gesehen — auch die Wandschicht an der Strömung teil, wodurch sich die Gasströmung stets von der Flüssigkeitsströmung unterscheidet. Streng genommen muß also auch bei normalen Gasdrucken die hindurchgeströmte Gasmenge stets größer sein als dem Hagen-Poiseuille-Gesetz entspricht. Wenn dieser Unterschied nicht beobachtet wird, so geht daraus hervor, daß dieser „Gleiteffekt" bei normalen Drucken im Bereich der Meßfehler liegen muß.

Nach Gaede[12]) sind zwar die molekularen Unebenheiten der Wand bis zu einem Druck von 0,001 mm Hg hinunter von einer Gashaut überzogen, die nach dem Rohrinnern zu stetig dünner wird, aber diese Haut wird durchaus von Molekülen durchstoßen und sie bewirkt, daß bei dem Austritt die Richtung der Wandnormalen bevorzugt wird.

Über die Strömung komprimierter Gase wollen wir hier nur eine kurze Bemerkung anfügen: Der in das Hagen-Poiseuille-Gesetz eingehende Viskositätskoeffizient ist bei Gasen zwar in weiten Grenzen vom Druck unabhängig, aber von 10 Atm. an nimmt er mit wachsendem Druck immer schneller zu, was sich aus dem wachsenden

[11]) M. Knudsen, Ann. Physik **28**, 75 (1909); **34**, 823 (1911); **35**, 389 (1911).

[12]) Gaede, Ann. Physik (4) **41**, 289 (1913).

Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte zwanglos erklären läßt. Daß die laminare Strömung und die „ruhende Wandschicht" durch wachsenden Druck aufgehoben wird, ist nicht denkbar. Das Gesetz bleibt also auch für hohe Drucke gültig, nur daß der Viskositätskoeffizient zu seiner Temperaturabhängigkeit auch noch eine Druckabhängigkeit annimmt, die bei normalem oder vermindertem Druck nicht vorhanden ist.

β) Die Strömungsformel von Warburg. Warburg[13]) beschreibt die Strömung verdünnter Gase als eine laminare Strömung in einem Rohr vom Radius $r + \eta/\varepsilon$.

Ersetzt man also in dem Hagen-Poiseuille-Gesetz den Radius r durch den Ausdruck $r+\eta/\varepsilon$ und hält man den Quotienten η/ε sehr klein gegen r, so kann man für $(r+\eta/\varepsilon)^4$ schreiben: $r^4(1+4\eta/\varepsilon r)$.

Die Hagen-Poiseuille-Gleichung geht also über in:

$$\frac{v\,p\,2}{t\,(p_e-p_a)\,(p_e+p_a)} = \frac{r^2 r^2 \pi}{8\eta d}(1+4\eta/\varepsilon r). \quad (13a)$$

Für einen 1 cm langen Spalt von der halben Spaltbreite β gilt nach W. Klose[14]) die analoge Beziehung:

$$\frac{v\,p\,2}{t\,(p_e-p_a)\,(p_e+p_a)} = \frac{\beta^2 2\beta}{3\eta d}(1+3\eta/\varepsilon\beta). \quad (13b)$$

Da der Quotient η/ε dem Druck des Gases innerhalb der Kapillare umgekehrt proportional ist, so repräsentiert das zweite Glied der Warburg'schen Gleichung diejenige Gasmenge $[vp/t(p_e-p_a)]$, die beim Druck $\frac{p_e+p_a}{2} \to 0$ durch die Kapillare hindurchströmt. Um diesen konstanten Wert ist also die nach der Warburg-Formel berechnete Gasmenge bei allen $\frac{p_e+p_a}{2}$-Werten größer als sie vom Hagen-Poiseuille-Gesetz gefordert wird.

γ) Die Strömungsformel von Knudsen. Auf Grund experimenteller Untersuchungen über die Strömung verdünnter Gase stellte Knudsen[15]) folgende empirische Formel auf:

$$\frac{v\,p}{t\,(p_e-p_a)} = \frac{r^2 r^2 \pi}{8\eta d}\bar{p} + b\frac{1+c_1\bar{p}}{1+c_2\bar{p}}.$$

$\bar{p}$ bezeichnet den mittleren Gasdruck in der Apparatur:

$$\bar{p}(v_e+v_a) = p_e v_e + p_a \cdot v_a.$$

Ist $v_e = v_a$, so wird $\bar{p} = \frac{p_e+p_a}{2}$.

Für große $\bar{p}$-Werte überwiegt das erste Glied, und wir erhalten das Hagen-Poiseuille-Gesetz.

Für sehr kleine Drucke wird die rechte Seite $= b$, und es resultiert eine reine Molekularströmung.

Dazwischen liegt das Gebiet, in welchem der Druck nur soweit vermindert ist, daß die freie Weglänge der Gasmoleküle mit dem Kapillardurchmesser von derselben Größenordnung wird.

Für diesen allgemeinen Fall führt die Auswertung der Konstanten b, c_1 und c_2 zu folgender Strömungsformel:

$$\frac{v\,p}{t\,(p_e-p_a)} = \frac{r^4\pi\bar{p}}{8\eta d} + \frac{4}{3}\sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{RT}{M}}\frac{r^3}{d}\frac{1+2{,}00\sqrt{\frac{M}{RT}}\frac{r}{\eta}\bar{p}}{1+2{,}47\sqrt{\frac{M}{RT}}\frac{r}{\eta}\bar{p}}$$

M=Molgewicht des untersuchten Gases; R=Gaskonstante=$83{,}15 \cdot 10^6$ erg/pro Grad; T=absolute Temperatur.

Der Ausdruck M/RT ist — nach den Gasgesetzen — identisch mit ϱ'. (ϱ' = spez. Gewicht des Gases bei der Temperatur T und dem Druck $\bar{p} = 1$.) Für die reine Molekularströmung in Kapillaren von zirkularem Querschnitt gilt demnach:

$$b = \frac{v\,p}{t\,(p_e-p_a)} = 1{,}333\sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{RT}{M}}\frac{r^3}{d} \quad (14a)$$

und für eine spaltförmige Kapillare von 1 cm Länge:

$$\frac{v\,p}{t\,(p_e-p_a)} = 0{,}849\sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{RT}{M}}\frac{2\beta^2}{d}. \quad (14b)$$

Die Molekularströmung ist also von den Koeffizienten der äußeren und inneren Reibung völlig unabhängig. Sie ist nicht — wie im Hagen-Poiseuille-Gesetz der vierten Potenz des Radius proportional, sondern der dritten Potenz desselben.

Führt man für η die mittlere freie Weglänge λ ein

$$\left(\frac{\bar{p}}{\eta} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{8}\cdot 0{,}3097\cdot\lambda}\sqrt{\frac{RT}{M}}\right),$$

so resultiert für die rechte Seite der Gleichung:

$$\frac{r^4\pi}{8\,d}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{8}\cdot 0{,}3097}\cdot\frac{1}{\lambda}\sqrt{\frac{RT}{M}} + \frac{4}{3}\sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{RT}{M}}\frac{r^3}{d}\frac{1+0{,}81\frac{5\cdot r}{\lambda}}{1+\frac{5r}{\lambda}}.$$

---

[13]) E. Warburg, Pogg. Ann. **159**, 399 (1876).
[14]) W. Klose, Ann. Physik (5) **11**, 73 (1931). „Über die Strömung verdünnter Gase durch Kapillaren."
[15]) M. Knudsen, loc. cit.

„Das theoretisch gefundene Gesetz für die Gasmenge, die durch eine Röhre hindurchströmt, ist durch Versuche mit kreisförmigen zylindrischen Röhren vollkommen bestätigt worden. Bei den Versuchen wurde die mittlere Weglänge der Moleküle von Größen ca. 225 mal so klein bis zu Größen ca. 6000 mal so groß als der Radius der Röhre variiert. Man sieht, daß das Gesetz für die molekulare Strömung ein ganz anderes als Poisseuille's Gesetz ist. So ergibt es beim niedrigsten mittleren Druck, bei welchem Messungen vorgenommen sind ($\bar{p} = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm Hg 25°), für CO_2 einen etwa 50000 mal größeren Wert für die durchströmende Gasmenge, als man durch Verwendung von Poisseuille's Gesetz ohne Gleitungskorrektion finden würde.

Ist die mittlere Weglänge der Gasmoleküle im Vergleich mit dem Verhältnis zwischen dem Areal und dem Umkreis des Röhrenquerschnittes nicht sehr groß oder sehr klein, so gilt ein komplizierteres Gesetz, das sowohl Poisseuille's Gesetz wie das Gesetz für die molekulare Strömung in sich schließt.

Wenn bei kreisförmigen Röhren durch Steigerung

Nr. 1 Länge (d) = ca. 6 cm
Nr. 2 Länge (d) = ca. 12 cm
Nr. 3 Länge (d) = ca. 12 cm
Nr. 4 (besteht aus 24 gebündelten Röhren) Länge (d) = ca. 2 cm

Die unter dem Symbol $\mathfrak{W}$ tabellierten Zahlen ergeben sich aus dem Ausdruck:

$$\mathfrak{W} = \frac{d}{r^3 \cdot \sqrt{2\pi} \cdot 1{,}333}.$$

Für die reine Molekularströmung kann man dann schreiben:

$$b = \frac{v \cdot p}{t\,(p_e - p_a)} = \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{1}{\mathfrak{W}}.$$

Läßt man verschiedene Gase unter gleichen Bedingungen durch eine gegebene Kapillare hindurchströmen, so müssen sich bei vorliegender Molekularströmung in beliebig langen Kapillaren die hindurchgeströmten Gasmengen umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten bzw. den Gasdichten verhalten.

$$\frac{b_1}{b_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \text{ bzw. } \sqrt{\frac{\varrho_2}{\varrho_1}}.$$

Knudsen hat diese Folgerung bei sehr verdünnten Gasen mit der oben beschriebenen Röhre Nr. 4 experimentell bewiesen.

Bei normalen Gasdrucken gilt diese Formel bekanntlich nur für die „Effusion" durch sehr feine Löcher in einer dünnen Wand.

Den Temperatureinfluß hat Knudsen bei einem mittleren Druck von $3 \cdot 10^{-2}$ cm Hg in einem Bereich von 22—100° untersucht. Es ergab sich für ein gegebenes Gas stets derselbe b-Wert, wenn man die Gasmenge auf die Temperatur bezieht, bei der die Strömung sich abspielt.

δ) Ein Vergleich der verschiedenen Strömungsformeln. In der Fig. 3 ist nach W. Klose des Druckes die mittlere Weglänge verkleinert wird, so nimmt die durchströmende Gasmenge für einen gegebenen Druckabfall bis zu einem Minimum ab (weil die äußere Reibung schneller ansteigt als der Druck), welches für jedes Gas und jede Röhre erreicht wird, wenn die mittlere Weglänge fünfmal so groß als der Röhrenradius geworden ist. Die durchströmende Gasmenge ist für die reinmolekulare Strömung 5 Proz. größer als für dieses Minimum. Bei weiterer Steigerung des Druckes nimmt die durchströmende Gasmenge wieder zu."

Klose bestätigte die noch nicht geprüfte Anwendbarkeit der allgemeinen Knudsen-Gleichung auch für Drucke, bei denen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle und der Kapillarweite vergleichbar wird.

$\frac{p_e + p_a}{2} = 1\text{—}30 \cdot 10^{-4}$ cm Hg; $\quad r = 0{,}1\text{—}0{,}35$ cm.

Die von Knudsen benutzten Kapillaren sind durch folgende Angaben gekennzeichnet:

$r = 1{,}084 \cdot 10^{-2}$ cm	$\mathfrak{W} = 1{,}379 \cdot 10^6$
$r = 1{,}078 \cdot 10^{-2}$ cm	$\mathfrak{W} = 2{,}833 \cdot 10^6$
$r = 1{,}415 \cdot 10^{-2}$ cm	$\mathfrak{W} = 1{,}196 \cdot 10^6$
$r = 0{,}333 \cdot 10^{-2}$ cm	$\mathfrak{W} = 0{,}6894 \cdot 10^6$

die Abhängigkeit des Ausdruckes $\frac{v \cdot p}{t\,(p_e - p_a)}$ vom mittleren Gasdruck $\bar{p} = \frac{p_e + p_a}{2}$, wie sie den drei behandelten Strömungsformeln entspricht, graphisch dargestellt.

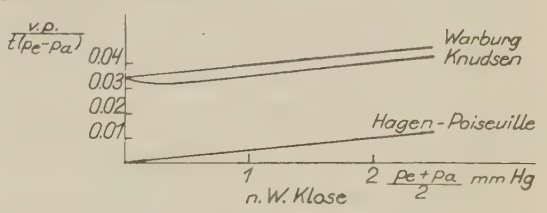

Fig. 3

Die mit „Knudsen" bezeichnete Kurve stellt eine von Knudsen experimentell gefundene Kurve für Kohlensäure dar (Röhre Nr. 4, $t = 24{,}5°$), deren Verlauf durch die allgemeine Knudsen-Formel sehr genau wiedergegeben wird.

Berechnet man den Ausdruck $\frac{v\,p}{t\,(p_e - p_a)}$ für dasselbe Röhrenbündel aus dem Hagen-Poiseuille-Gesetz

$$\frac{v\,p}{t\,(p_e - p_a)} = \frac{r^4 \cdot \pi}{8\,\eta\,d} \cdot \bar{p} \quad (\eta_{CO_2\,25°} = 1{,}538 \cdot 10^{-4} \text{ Poisen}),$$

so resultiert die untere lineare Kurve.

Da sich die Warburg-Formel von dem Hagen-Poiseuille-Gesetz nur um das additive Glied

$$\frac{r^4 \cdot \pi}{8\,\eta\,d} \cdot \bar{p} \cdot \frac{4\,\eta}{\varepsilon \cdot r}$$

unterscheidet, so muß diese Kurve der Hagen-Poiseuille-Kurve im Abstand

$$\frac{r^4\pi}{8\eta d}\overline{p}\cdot\frac{4\eta}{\varepsilon\cdot r}$$

parallel laufen.

Identifiziert man dieses Zusatzglied mit dem zweiten Glied der allgemeinen Knudsen-Formel, so erhält man für den kleinsten Druck

$$\frac{r^4\pi}{8\eta d}\overline{p}\cdot\frac{4\eta}{\varepsilon\cdot r}=b$$

und für sehr große Drucke:

$$\frac{r^4\pi}{8\eta d}\cdot\overline{p}\cdot\frac{4\eta}{\varepsilon r}=b\cdot\frac{c_1}{c_2}=0{,}81\,b.$$

In diesem Abstand läuft die Knudsen-Kurve bei hohen Drucken der Hagen-Poiseuille-Kurve parallel.

b) Die Strömung durch Kanalsysteme.

α) Die Anwendung der Warburg-Formel auf Kanalsysteme. Für ein poren- bzw. spaltförmiges Kanalsystem ergaben sich — unter den früher gemachten Strukturannahmen — die Formeln:

$$D_G\,d\eta=\frac{r_1^2 r_1^2\pi N_1}{8}(1+4\eta/\varepsilon r_1)\qquad(15\,a)$$

$$=\frac{\beta_1^2 2\beta_1 L_1}{3}(1+3\eta/\varepsilon\beta_1).\qquad(15\,b)$$

Man sieht, daß die „Spezifische Gasdurchlässigkeit", die bei der reinen Schichtenströmung nur von dem inneren Aufbau des Kanalsystems abhängig war, bei Anwendung der Warburg-Formel als reine Strukturkonstante ihren Sinn verliert, denn sie ist außer von dem Kapillargefüge auch noch von den Koeffizienten der äußeren und inneren Reibung abhängig.

β) Die Anwendung der Knudsen-Formel auf Kanalsysteme. Wird ein poren- bzw. spaltförmiges Kanalsystem in reiner Molekularströmung von einem Gas durchströmt, so erhalten wir für dieselben Strukturannahmen:

$$\frac{pVd}{Ft(p_e-p_a)}\sqrt{\frac{M}{RT}}=1{,}062\,r_1 r_1^2\pi N_1;\quad=D_K\cdot d\sqrt{\frac{M}{RT}}\qquad(16\,a)$$

$$-2{,}12\,\beta_1 2\beta_1 L_1;\quad=D_K\cdot d\sqrt{\frac{M}{RT}}\qquad(16\,b)$$

D_K bezeichnet die Gasdurchlässigkeit bei molekularer Strömung

$$D_K=\frac{p\cdot V}{Ft(p_e-p_a)};\quad=D_G\cdot\left(\frac{p_e+p_a}{2}\right).$$

In Analogie mit der „Spezifischen Durchlässigkeit bei reiner Schichten-Strömung" können wir den Ausdruck $D_K\cdot d\sqrt{\frac{M}{RT}}$ als die spezifische Durchlässigkeit bei reiner Molekularströmung" bezeichnen. Beide stellen wichtige Strukturkonstanten dar. Die erstere hat Dimension einer Fläche, die letztere jedoch die Dimension einer Länge.

5. Die Strömung von Gasen bei normalen Drucken durch sehr enge Kapillaren.

Wenn in dem vorhergehenden Abschnitt die Abweichungen vom Hagen-Poiseuille-Gesetz darauf zurückgeführt wurden, daß die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mit dem Durchmesser der durchströmten Kapillare von gleicher Größenordnung ist oder die Größenordnung der letzteren erheblich überschreitet, und wenn diese experimentellen Voraussetzungen dadurch verifiziert wurden, daß durch eine relativ grobe Kapillare sehr verdünnte Gase hindurchströmten, so muß — rein formal betrachtet — die obige Bedingung auch dann erfüllt sein, wenn die Gase unter normalen Drucken ($\lambda=10^{-5}$ cm) durch sehr enge Kapillaren strömen ($r\sim 10^{-6}$ cm).

In der Fig. 4 sind diese verschiedenen Versuchsbedingungen übersichtlich nebeneinander gestellt.

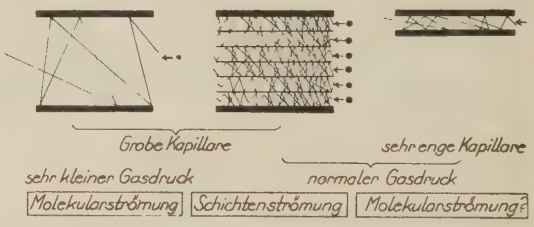

Fig. 4

Die mittlere Figur stellt einen Schnitt durch eine grobe Kapillare dar, die von einem Gas unter normalem Druck laminar durchströmt wird. Die einzelnen Unterteilungen der Kapillare sollen die „Spielräume" schematisieren, in denen sich während des Durchtritts die von rechts eintretenden Moleküle aufhalten.

Die linke Figur zeigt dieselbe Kapillare bei einem extrem kleinen Gasdruck. Die mittlere freie Weglänge des hindurchtretenden Moleküls soll wesentlich größer sein als der Kapillardurchmesser. Es herrscht Molekularströmung.

Die rechte Figur repräsentiert eine Kapillare, deren Durchmesser ebensogroß ist wie der Spielraum eines Gasmoleküls, das unter normalem Druck durch eine grobe Kapillare laminar hindurchströmt. In dieser engen Kapillare ist also die Bedingung erfüllt, daß der Kapillardurchmesser bei normalem Gasdruck mit der mittleren freien Weglänge des Moleküls identisch ist. Auch hier kann man offenbar von einer Schichtenströmung

nicht mehr sprechen, und es fragt sich, ob auf die „Strömung" in sehr engen Kapillaren dieselben Formeln anzuwenden sind, die von Warburg und Knudsen für die Strömung verdünnter Gase durch relativ grobe Kapillaren abgeleitet wurden?

Wir können auf diese Frage noch keine exakte Antwort geben. Man möchte diesen Vorgang einerseits zwischen die reine Molekular- und Schichtenströmung, anderseits zwischen Schichtenströmung und Diffusion einreihen. Vielleicht sind beide Möglichkeiten in Hohlräumen geeigneter Querschnittsgröße zu verwirklichen. Eine Entscheidung wird nur das Experiment bringen können.

6. Die Gasströmung durch Löcher in einer dünnen Wand (Netz- oder Lochstruktur).

a) Wenn man voraussetzt, daß die Wanddicke im Vergleich mit der Lochweite und die Lochweite hinwiederum gegen die mittlere freie Weglänge der Moleküle klein ist, so läßt sich für den stationären Zustand der Effusion nach Knudsen[16]) folgende Beziehung leicht ableiten:

$$\frac{v\,p}{t\,(p_e - p_a)} = q\,\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{1}{\varrho'}} = q\,\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

q = Querschnitt des Loches. qcm.

Befinden sich auf 1 qcm einer F qcm großen Fläche N kreisförmige Löcher vom Querschnitt $r^2\pi$, so gilt die Beziehung[17]):

$$\frac{V\,p}{F\,t\,(p_e - p_a)} = D_K, = r^2\pi N\,\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

oder

$$D_K\sqrt{\frac{M}{RT}} = 0{,}399\,r^2\pi N. \qquad (17)$$

Den linksstehenden Ausdruck bezeichnen wir als die „spezifische molekulare Effusion". Diese Größe stellt eine Strukturkonstante dar, die — im Rahmen der obigen Voraussetzungen — von der Wanddicke unabhängig ist. Sie ist dimensionslos.

Wird die Wanddicke wesentlich größer, so daß die zirkularen Löcher in zirkulare Kanäle (Poren) übergehen, so geht die „molekulare Effusion" in die reine „Molekularströmung" über und wir erhalten als Strukturkonstante die schon früher behandelte „Spezifische molekulare Durchlässigkeit":

$$D_K d\sqrt{\frac{M}{RT}} = 1{,}062\,r\,r^2\pi N.$$

Sie enthält die Wanddicke bzw. Kanallänge als wesentlichen Faktor und besitzt die Dimension einer Länge.

Die Mengen zweier Gase, die unter gleichen Bedingungen bei molekularer Effusion durch ein gegebenes Loch bzw. Lochsystem oder bei molekularer Strömung durch einen gegebenen Kanal bzw. gegebenes Kanalsystem hindurchströmen, verhalten sich in beiden Fällen umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Molgewichten bzw. Gasdichten.

$$\frac{(D_K)_1}{(D_K)_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad = \sqrt{\frac{\varrho_2'}{\varrho_1'}}.$$

Zur Prüfung der für die molekulare Effusion abgeleiteten Formel benutzte Knudsen eine $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm dicke Platinfolie, in die mit einer feinen Nähnadel ein unregelmäßig geformtes, aber scharf umrandetes Loch von $(5{,}21 \pm 0{,}16) \times 10^{-6}$ qcm Flächengröße hineingedrückt wurde ($2r \cong 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm). In einer zweiten $5 \cdot 10^{-4}$ cm dicken Platinfolie hatte das Loch einen Querschnitt von $66 \cdot 10^{-6}$ qcm ($2r = 7 \cdot 10^{-3}$ cm).

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die F qcm große Pt-Folie zwei Gasbehälter vom Volumen v_e bzw. v_a ccm trennte, in denen die Gasdrucke p_e bzw. p_a fortlaufend gemessen werden konnten.

Wenn die Luftmenge (vp/t), die in einer Sekunde bei einem konstanten Druckunterschied $(p_e - p_a)$ durch die Öffnung hindurchströmt, der Druckdifferenz selbst proportional ist, also der Ausdruck

$$\frac{vp}{t\,(p_e - p_a)} = \mathfrak{D}$$

von $(p_e - p_a)$ unabhängig ist, so ergibt sich zur Berechnung dieses Ausdruckes die für einen quasistationären Zustand leicht abzuleitende Formel:

$$-\frac{dp_e}{d\tau} = \mathfrak{D}\cdot\frac{(p_e - p_a)}{v_e} \text{ und}$$

$$+\frac{dp_a}{d\tau} = \mathfrak{D}\cdot\frac{(p_e - p_a)}{v_a}.$$

Die Addition dieser beiden Gleichungen und die anschließende Integration liefert ohne weiteres

$$\mathfrak{D} = \frac{v_e v_a}{(v_e + v_a)(\tau_2 - \tau_1)\,0{,}4343}\log\frac{(p_e - p_a)_1}{(p_e - p_a)_2}$$

$(p_e - p_a)_1$ = Druckunterschied zur Zeit τ_1 sec,
$(p_e - p_a)_2$ = Druckunterschied zur Zeit τ_2 sec.

Die Druckeinheit kann beliebig sein, sofern sie nur für beide Seiten der Gleichung dieselbe ist.

[16]) M. Knudsen, Ann. Physik (4) **28**, 999 (1909). „Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion."

[17]) Man muß hier sehr wahrscheinlich noch die Zusatzbedingung machen, daß die gegenseitige Entfernung der Löcher so groß ist, daß sich die Gasströme bei ihrem Austritt nicht stören.

Der mittlere Druck ergibt sich wieder aus der Beziehung: $\overline{p}\,(v_e - v_a) = p_e v_e + p_a v_a$.

Wird die mittlere freie Weglänge von derselben Größenordnung wie die Lochweite oder kleiner als diese, so wachsen die $\mathfrak{D}$-Werte mit dem mittleren Druck $\overline{p}$ an. Diese Zunahme setzt schon ein, wenn die mittlere freie Weglänge kleiner wird, als dem 10fachen Wert der Lochweite entspricht.

(Bei der von Knudsen untersuchten Öffnung Nr. 1 beginnt die Zunahme von $D_K F$ bei $\overline{p} \cong 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm Hg, $\lambda = 3 \cdot 10^{-2}$ cm, $2r = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm).

b) Bei großen mittleren Drucken, bei denen $\lambda \ll 2r$ ist, gelten die bekannten Gesetze der isothermen und adiabatischen Effusion, nach denen die effundierte Gasmenge nur dem Eintrittsdruck (p_e) proportional und vom Austrittsdruck (p_a) unabhängig ist, sofern $p_a < p_e/2$ ist.

Strömt das Gas aus einem Behälter vom konstanten Volumen v_e, so kann man in diesem Fall für den stationären Effusionsvorgang die Differentialgleichung aufstellen:

$$d(vp) = -v_e\, dp_e$$
$$-\frac{dp_e}{d\tau} = \frac{\mathfrak{D}^* p_e}{v_e}.$$

Die Integration ergibt:

$$\mathfrak{D}^* = \frac{v_e}{(\tau_2 - \tau_1)0{,}4343} \log \frac{(p_e)_1}{(p_e)_2}.$$

Die Versuche zeigen, daß die nach dieser Formel berechneten $\mathfrak{D}^*$-Werte konstant sind, wenn der Eintrittsdruck mehr als 4 cm Hg beträgt und $p_a < 0{,}5\, p_e$ ist.

Für den Zusammenhang zwischen molekularer und isothermer Effusion findet Knudsen folgende theoretisch ableitbare Beziehung:

$$\mathfrak{D}^* = 1{,}52\,\mathfrak{D} = 1{,}52\, q\, \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{RT}{M}}.$$

Handelt es sich um ein Lochsystem, so ist:

$$D_K^* = 1{,}52\, D_K = 1{,}52\, q N \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{RT}{M}}. \qquad (18)$$

Von Buckingham[18]) wurde für die Effusion auf thermodynamischer Grundlage folgende Gleichung abgeleitet:

$$\frac{v^*}{t} = r^2 \pi \sqrt{2 c_p \cdot T_e} \sqrt{(p_a/p_e)^{\frac{10}{7}} - (p_a/p_e)^{\frac{12}{7}}} \ \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}} \cdot gr^{1/2}$$

c_p = spezifische Wärme des Gases (1 g!) bei konstantem Druck; T_e = Temperatur (abs.) des Gases in der Eintrittskammer; v^* = Gasvolumen in ccm, das — gemessen unter dem Druck p_e — in t sec bei der Versuchstemperatur durch das kreisförmige Loch ($r^2\pi$) strömt, wenn der Eintrittsdruck die Größe p_e und der Austrittsdruck die Größe p_a besitzt.

In der Literatur begegnet man der Gleichungsform:

$$V_T = 2{,}12 \cdot D^2 \sqrt{T_e} \sqrt{\left(\frac{p_a}{p_e}\right)^{\frac{10}{7}} - \left(\frac{p_a}{p_e}\right)^{\frac{12}{7}}},$$

worin D den Durchmesser in mm und V_T das Gasvolumen in Lit./min bezeichnet.

Ist p_a nur wenig kleiner als p_e, so kann man den Ausdruck

$$\sqrt{(p_a/p_e)^{\frac{10}{7}} - (p_a/p_e)^{\frac{12}{7}}}$$

in einer Reihe entwickeln und diese nach dem zweiten Gliede abbrechen. Der Ausdruck geht dann über in: $\sqrt{2(p_e - p_a)/7\, p_e}$

Die Dicke der Platte, in die das Loch gebohrt wird, soll etwa das 1,5fache des Lochdurchmessers betragen. An der Eintrittsseite darf das Loch keinen scharfen Rand besitzen, sondern der Rand soll die Rundung eines Viertelkreises aufweisen, dessen Radius etwas kleiner als die Plattendicke ist. Der wahre Durchfluß weicht dann nur wenige Prozent von dem theoretischen ab.

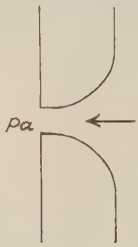

Fig. 5

„In der Praxis findet man den Ausfluß von trockner Luft aus einem derartigen Loch etwas geringer als den berechneten. Das Verhältnis vom wahren zum theoretischen Ausfluß ist als Ausflußkoeffizient bekannt. Für Löcher von einem Durchmesser von 0,2 cm oder mehr wird der Koeffizient über 0,9 liegen und er mag nahezu 1 betragen. Daher gestattet uns die theoretische Gleichung, im voraus zu berechnen, welche ungefähre Lochgröße für einen gegebenen Ausfluß unter gegebenen Bedingungen gebraucht wird. Aber es ist nicht möglich, den Wert des Ausflußkoeffizienten exakt vorauszusagen. Sein Wert ist für ein gegebenes Loch nicht konstant, sondern er variiert mit dem Druckverhältnis p_a/p_e. Darum muß jedes Loch experimentell bei verschiedenen p_a/p_e-Werten geeicht werden."

Buckingham gibt an, daß $p_e - p_a \gtrsim 0{,}4\, p_e$ sein soll, so daß stets die Bedingung gilt:

$$0{,}6 \leq p_a/p_e \leq 1.$$

Diese Einschränkung ist verständlich, denn man sieht, daß mit abnehmendem p_a — bei kon-

[18]) Buckingham, B. St. Technol. Papers **14**, Nr. 183 (1920). Vgl. auch A. Wüllner, Compendium der Physik (Leipzig 1879). Ausfluß von Flüssigkeiten, S. 183. Ausfluß von Gasen, S. 232. Hütte, Bd. I, S. 510, 25. Auflage (Berlin 1934).

stant gehaltenem p_e — die Gleichung schließlich ihren Sinn verlieren muß, da sonst für $p_a = 0$ (Ausströmen gegen das Vakuum) $v = 0$ würde.

Charakteristisch ist auch hier das Resultat, daß die Ausflußgeschwindigkeit durch ein Loch von der Dicke der durchlochten Membran unabhängig ist.

Durch entsprechende Umformung der obigen Ausdrücke läßt sich leicht zeigen, daß die Größe

$$\frac{v^* p_e}{(p_e - p_a)\, t}$$

umgekehrt proportional $\sqrt{(p_e - p_a)}$ und proportional $\sqrt{p_e}$ bzw. $\sqrt{T_e}$ sein muß.

Als Strukturkonstante erhält man für ein Lochsystem die Ausdrücke:

$$\frac{V^*}{Ft\sqrt{c_p T_e}\sqrt{\dfrac{}{(p_a/p_e)^{\frac{10}{7}} - (p_a/p_e)^{\frac{12}{7}}}}} = N r^2 \pi \sqrt{2} \quad (19)$$

oder, wenn p_a nur wenig kleiner als p_e ist:

$$\frac{V^* \sqrt{p_e}}{Ft \sqrt{c_p T_e}\sqrt{p_e - p_a}} = N r^2 \pi 2/\sqrt{7}. \quad (20)$$

Zusammenfassung.

Die Arbeit befaßt sich

1. mit der laminaren Flüssigkeits- und Gasströmung durch eine kanalartige Einzelkapillare bzw. durch ein Kanalsystem (Schichtenströmung);
2. mit der Strömung verdünnter Gase durch eine grobe Einzelkapillare bzw. ein System derartiger Kapillaren (Molekularströmung);
3. mit der Strömung verdünnter Gase durch ein einzelnes Loch bzw. ein netz- oder lochartiges Kapillarsystem (molekulare Effusion);
4. mit der Strömung normaler Gase durch ein einzelnes Loch bzw. ein netz- oder lochartiges Kapillarsystem (isotherme Effusion).

Für die quantitative Kennzeichnung der Durchlässigkeit kanal- und netzartiger Kapillarsysteme für Flüssigkeiten und Gase werden verschiedene Durchlässigkeitsbegriffe definiert, die sich aus den Strömungsgesetzen ableiten lassen und ausschließlich aus experimentell bequem meßbaren Größen bestehen.

Alle Durchlässigkeitsbegriffe werden im cg*s-System gemessen und stehen untereinander in einem gewissen inneren Zusammenhang. Die mit „Spezifisch" bezeichneten Begriffe stellen reine Strukturkonstanten für das durchströmte Kapillarsystem dar. Ihr Zahlenwert ist unabhängig davon, ob sie im cg*s- oder cgs-System gemessen werden.

Zu 1. Die Durchlässigkeit der Kapillarsysteme für laminar strömende Flüssigkeiten bzw. Gase ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

a) Durch die „Durchlässigkeit". Dimension: qcm/sec/g.

α) Für Flüssigkeiten:

$$D = \frac{V}{Ft(p_e - p_a)}.$$

β) Für Gase:

$$D_G = \frac{V\, 2p}{Ft(p_e - p_a)(p_e + p_a)}.$$

b) Durch den „Durchlässigkeitskoeffizienten". Dimension: ccm/sec/g.

α) Für Flüssigkeiten: Dd.

β) Für Gase: $D_G d$.

c) Durch die „Spezifische Durchlässigkeit". Dimension: qcm.

α) Für Flüssigkeiten: $D\, d\, \eta$.

β) Für Gase: $D_G d\eta$.

Zu 2. Die Durchlässigkeit der Kapillarsysteme für verdünnte Gase ist charakterisiert:

a) Durch die „molekulare Durchlässigkeit". Dimension: cm/sec.

$$D_K = D_G \frac{(p_e + p_a)}{2}.$$

b) Durch den „molekularen Durchlässigkeitskoeffizienten". Dimension: qcm/sec.

$$D_K d.$$

c) Durch die „Spezifische molekulare Durchlässigkeit". Dimension: cm.

$$D_K d \sqrt{\frac{M}{RT}}$$

Zu 3. Die Strukturkonstante eines netz- oder lochartigen Kapillarsystems für verdünnte Gase ist gekennzeichnet durch die „Spezifische molekulare Effusion". Dimensionslos.

$$D_K \sqrt{\frac{M}{RT}}.$$

Zu 4. Die Strukturkonstante eines netz oder-lochartigen Kapillarsystems für normale Gase ist gekennzeichnet durch die „Spezifische isotherme Effusion". Dimensionslos.

$$D_K^* \sqrt{\frac{M}{RT}} = 1{,}52\, D_K \sqrt{\frac{M}{RT}}.$$

Ferner werden kurz diskutiert:

5. Die in der Literatur vorliegenden Definitionen der Gasdurchlässigkeit;

6. die in der Literatur vorliegenden Maßeinheiten der Durchlässigkeit;

7. die laminare Strömung durch verzweigte und unter sich verbundene Kanäle;

8. die Strömung von Gasen bei normalen Drucken durch sehr enge Kapillaren.

Disperse Gase, III. [Blasengröße und Aufstiegzeit[1]].

Von W. Luchsinger (Berlin).
(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) (Eingegangen am 5. Sept. 1937.)

Überall da, wo disperse Gase in der Technik verwendet werden, spielt neben dem Grad der Zerteilung die damit zusammenhängende Beständigkeit des Systems eine wesentliche Rolle. Diese Beständigkeit, gegeben durch die Aufrahmzeit des Systems oder mit anderen Worten die Verweilzeit des Gases in der Flüssigkeit auf der einen Seite, und die durch den Dispersitätsgrad gegebene Phasengrenzfläche auf der anderen Seite, geben beide zusammen meist den Maßstab für den Umsatz. In welcher Beziehung die Aufrahmzeit eines Systems flüssig—gasförmig zu seinem Dispersitätsgrad steht, wurde im folgenden am einfachsten Fall experimentell untersucht, indem die Aufstiegzeit von Luftblasen in Wasser in Abhängigkeit von ihrer Größe bestimmt wurde.

Zur Untersuchung wurde eine Glasröhre von 250 cm Höhe und einem Durchmesser von 16 cm benutzt. In der Mitte des Bodens endete die Druckluftleitung in auswechselbaren Glasdüsen. Der Gasdruck, der zusammen mit der Düsenöffnung die Blasengröße bestimmt, wurde so eingestellt, daß die Blasen möglichst keine vom Gasdruck erteilte Anfangsgeschwindigkeit hatten. In einem Zeitraum von etwa einer Sekunde lösten sich die Blasen von der Düse ab. Die Wassersäule über der Düsenöffnung betrug 140 cm, die Wassertemperatur 20° C. Die Aufstiegzeit wurde gemessen mit Hilfe einer Stoppuhr, die eine Umlaufzeit von 10 Sekunden mit einer $^1/_{10}$ Sekunden-Einteilung hatte. Die Blasengröße wurde an der Wasseroberfläche bestimmt durch Auszählen und Auffangen in einem geeigneten Meßgefäß. Aus etwa 5—10 Bestimmungen je Blasengröße wurde ein mittleres Blasenvolumen erhalten.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle und im Bild zusammengestellt. Nacheinander sind in den einzelnen Reihen der Tabelle aufgetragen: Blasengröße, gemessene Aufstiegzeit in der 140 cm hohen Wassersäule, die daraus errechnete durchschnittliche Aufstiegzeit je Meter und Geschwindigkeit, die Art des Aufsteigens und die Blasenform. Im Bild ist als Abszisse die Blasengröße, als Ordinate die durchschnittliche Aufstiegzeit in Sek./m aufgetragen.

Die Verbindungslinie der im Bild aufgetragenen Punkte läßt deutlich zwei verschiedene Kurven erkennen: die eine verläuft nahezu parallel zur Abszisse und ist nach kleinen Blasen zu nach unten gekrümmt; bei einer Blasengröße von 0,004 ccm wird diese Kurve von einer zweiten geschnitten, die in Richtung kleinerer Blasen steil nach oben steigt und asymptotisch zur Ordinate verläuft. Das bedeutet: sehr kleine Blasen haben eine sehr große Aufstiegzeit — es wurden Blasen beobachtet mit einer mittleren Aufstiegzeit von 600 Sek./m, — sie nimmt stark ab mit zunehmender Vergrößerung der Blase und folgt bis hierher dem Sinne nach ungefähr dem Stokes'schen Gesetz, erreicht dann aber bei einem Blasenvolumen von 0,004 ccm ein flaches Minimum. Bei weiterem Anwachsen steigt die Aufstiegzeit

Tabelle I.

Nr.	Blasengröße ccm	Gemessene Aufstiegzeit (in 140 cm) Sek.	Durchschnittliche Aufstieg- Zeit Sek./m	Geschw. cm/Sek.	Art des Aufsteigens	Blasenform
1	0,0620	6,0	4,28	23,3	schlingernd	Blasen stark deform.
2	0,0550	6,0	4,28	23,3		
3	0,0430	6,0	4,28	23,3		
4	0,0340	5,7	4,07	24,5		
5	0,0164	5,3	3,79	26,4		
6	0,0110	5,3	3,79	26,4		
7	0,0081	5,2	3,71	27,0		
8	0,0073	4,9	3,50	28,6		
9	0,0050	4,5	3,21	31,1	ruhig aufsteigend, im oberen Teil schlingernd	
10	0,0035	4,5	3,21	31,1	ruhig aufsteigend	Blasen nahezu kugelförmig
11	0,0020	6,1	4,36	22,9		
12	0,0008	9,0	6,43	15,5		
13	0,00028	10,6	7,57	13,2		
14	0,00018	14,1	10,07	9,9		

[1]) Siehe R. Auerbach, Disperse Gase I, Kolloid-Z. **74**, 129 (1936); II, Kolloid-Z. **80**, 1 (1937).

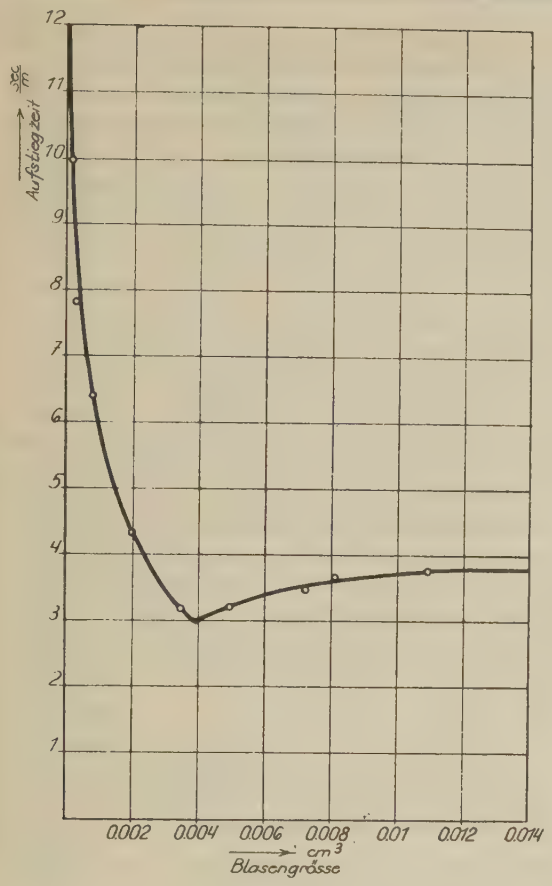

Fig. 1

gering und ändert sich von etwa 0,025 ccm bis 0,062 ccm Blasenvolumen wenig. Auch die kleinsten gemessenen Blasen haben bei ihrem Aufsteigen noch keine konstante Endgeschwindigkeit erreicht, sie sind immer noch größer als Stokessche Teilchen, für sie gilt das Gesetz nur in erster Annäherung.

Mit der Änderung des Kurvenzugs ändert sich auch die Aufstiegart der Blasen; die kleinen Blasen auf dem linken steil abfallenden Kurvenabschnitt steigen ruhig, fast noch mit einer Art schleichenden Bewegung, ohne sichtbare Formveränderung auf, die größeren auf dem flachen Kurventeil sind dagegen stark deformiert, ändern dauernd ihre Form und bewegen sich stark schlingernd an die Oberfläche. Die Blasen mit der kürzesten Aufstiegszeit mit einem Volumen von etwa 0,004 ccm sind zwar etwas deformiert, ändern aber ihre Form beim Aufstieg nicht wesentlich und durcheilen auf wellenförmigen Bahnen die Flüssigkeit. Mit Hilfe des AEG-Zeitdehners wurde das Aufsteigen der drei typischen Blasengrößen im Film festgehalten. Die folgenden Bilder wurden einem Film von Blasen mit einem Vo-

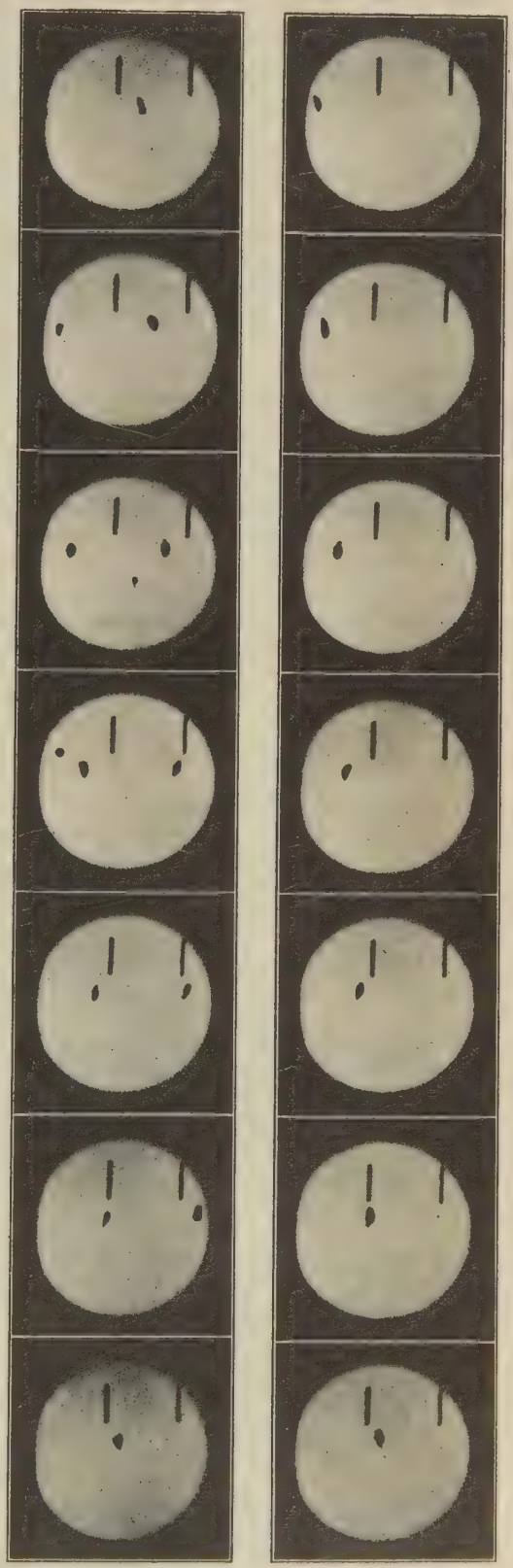

Fig. 2

lumen von 0,062 ccm entnommen, auf dem in der Sekunde 300 Aufnahmen gemacht wurden. Der zeitliche Unterschied zweier aufeinander folgender Bilder beträgt 0,0267 Sek. An ihnen ist deutlich die dauernde Formänderung dieser Blasen während ihres Aufstiegs zu erkennen.

Eine im Innern einer Flüssigkeit befindliche Gasblase ist einer Reihe von Kräften unterworfen, die für den Gleichgewichtszustand in der thermodynamischen Behandlung disperser Gase von R. Auerbach (loc. cit. Fußnote 1) erörtert wurden. Außer diesen Kräften kommen für eine aufsteigende Blase vor allem Auftriebs- und Reibungskräfte hinzu, deren Behandlung eine spätere Arbeit dienen wird. Ein Ausdruck für die Resultierende aller dieser Kräfte ist die Aufstiegzeit. Diese nimmt, wie die Versuche zeigen, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen nicht von großen Blasen zu kleinen gleichmäßig zu, sondern ist in einem weiten Gebiet nahezu unabhängig vom Dispersitätsgrad und durchläuft dabei ein flaches Minimum, von dem aus sie dann rasch ansteigt. Die Lage des Minimums bei den einzelnen Flüssigkeiten wird bei verschiedenen Blasengrößen liegen und in erster Linie von der Zähigkeit der betreffenden Flüssigkeit abhängen. Die Kenntnis dieses Minimums für jeden einzelnen Fall ist für die Darstellung und Verwendung von dispersen Gasen von Wichtigkeit, denn erst unterhalb dieses Minimums tritt mit weiterer Gaszerteilung eine Verlängerung der Aufrahmzeit des Systems ein.

Zusammenfassung.

Im vorangehenden wurden Versuche beschrieben, bei denen die Aufstiegzeit von Blasen in Abhängigkeit von ihrer Größe im System Wasser—Luft bestimmt wurde. Dabei wurde gefunden, daß unter den angegebenen Bedingungen die Aufstiegzeit von kleinen Blasen zu größeren rasch abnimmt, einen Mindestwert erreicht, von dem an wieder ein geringes Anwachsen der Aufstiegzeit erfolgt. Mit dem AEG-Zeitdehner wurde das Aufsteigen drei typischer Blasengrößen mit ihrer verschiedenen Geschwindigkeit, Form und Aufstiegart im Film festgehalten.

Über den Einfluß von Ultraschallwellen auf die Kolloidlöslichkeit.

III. Mitteilung: Über die Peptisation von Kohle in Äthyläther[1]).

Von Naoyasu Sata. (Eingegangen am 19. Mai 1937.)

(Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka, Japan.)

1. Einleitung.

Wood und Loomis[2]), die zuerst die physikalischen, chemischen und biologischen Wirkungen der USW.[3]) untersuchten, wiesen auch auf die emulgierende Wirkung dieser Wellen hin, mit der sich seitdem zahlreiche Autoren[4]) beschäftigt haben. Dagegen ist eine andere Seite der USW.-Wirkung auf Kolloid-Erscheinungen noch ziemlich unbeachtet geblieben. In einer Reihe von Arbeiten[5]) haben wir uns mit der Peptisationswirkung (oder Wirkung auf Kolloidlöslichkeit) der USW. beschäftigt. Wir haben dabei gefunden, daß die USW. gegen flockige, wasserhaltige Niederschläge, wie z. B. Hydroxyde von Eisen, Chrom, Aluminium usw. eine sehr interessante USW.-spezifische Peptisationswirkung zeigen, die durch kräftiges Schütteln mit einer Maschine nicht erzielt werden kann. Es wurde damals schon darauf hingewiesen, daß diese USW.-Peptisation außerordentlich empfindlich ist und außer von Spuren von Verunreinigungen auch von der sekundären Natur der Niederschläge stark abhängig ist, d. h. von den Herstellungsbedingungen, nachheriger Behandlung usw., wie es bei mancher anderen Kolloid-Erscheinung wie z. B. bei der Katalysewirkung[6]) auch beobachtet wurde.

Um den Mechanismus dieser Wirkung studieren zu können, beabsichtigen wir diese Erscheinung bei anderen einfacheren Systemen zu untersuchen. Als ein Beispiel habe ich hier die Peptisation von Kohle gewählt, die schon von

[1]) Deutsch bearbeitet von H. A. Wannow (Leipzig).

[2]) Wood und Loomis, Philos. Mag. J. Sci. **4**, 417 (1927).

[3]) Abkürzung von Ultraschallwellen.

[4]) H. Freundlich, F. Rogowski und K. Söllner, Z. physik. Chem. Abt. A. **160**, 469 (1932); Kolloid-Beih. **37**, 223 (1933); H. Bull und K. Söllner, Kolloid-Z. **60**, 263 (1932); F. Rogowski und K. Söllner, Z. physik. Chem. Abt. A. **166**, 428 (1933); N. Sata, Kolloid-Z. **71**, 48 (1935); K. Söllner, Trans. Faraday Soc. **32**, 1532, 1537, 1598 (1936).

[5]) N. Sata und S. Watanabe, Kolloid-Z. **73**, 50 (1935); **78**, 277 (1937).

[6]) A. Mittasch, Naturwiss. **24**, 775 (1936).

Wo. Ostwald und Mitarbeitern[7]) studiert wurde. Sie haben festgestellt, daß die Blutkohle bei Gegenwart eines Peptisators (z. B. Pikrinsäure) eine regelrechte Peptisation zeigt, die der Bodenkörperregel folgt. Die Untersuchung des USW-Einflusses auf diese Peptisation ist das Ziel dieser Arbeit.

2. Peptisation von Kohle in verschiedenen organischen Flüssigkeiten.

Um vergleichbare Werte für die Wirksamkeit von Pikrinsäure als Peptisator zu erhalten, habe ich zuerst die USW.-Peptisation von Kohle in verschiedenen Flüssigkeiten bei An- und Abwesenheit der Pikrinsäure untersucht. Zu 20 ccm von verschiedenen, reinen Flüssigkeiten wurde je 0,20 g Kohle hinzugefügt. Diese Probe wurde erst mit einer Schüttelmaschine geschüttelt (300 Schwingungen pro Minute) und dann mit USW. bestrahlt. Die benutzte Kohle ist die gleiche wie die von Wo. Ostwald benutzte „Carbo-medicinalis" von E. Merck. Das Ergebnis ist in Tabelle I zu sehen.

Tabelle I.

	Maschine-Schütteln 30 Min.	USW. 30 Sekunden Beschallung gleich n. Beschallg.	nach einem Tag
Wasser	Nach 30 Minuten setzen alle ab. Obenstehende Flüssigkeit fast klar.	Undurchsichtig	Fast klar
Methylalkohol		Halbdurchsichtig	
Äthylalkohol		Undurchsichtig	
n-Propylalkohol		Halbdurchsichtig	
Azeton		Undurchsichtig	Undurchsichtig
Äthyläther		Fast klar	Ganz klar
Chloroform			
Tetrachlorkohlenstoff			
Benzol			
Toluol			
Nitrobenzol		Undurchsichtig	Fast klar
Pyridin		Halbdurchsichtig	

Bemerkenswert ist, daß die Kohle im Äthyläther durch die Wirkung von USW., sogar in Abwesenheit der Pikrinsäure, zu einer beständigen Suspension peptisiert wird, wohingegen das Maschine-Schütteln in keinem Fall eine beständige Suspension ergibt. Parallel ausgeführte Versuche bei Zusatz von 0,01 molarer Pikrinsäure zeigten, daß in diesem Fall die Peptisation in wässeriger Lösung durch USW. stark vermehrt wird und die Kohle in Chloroform + Pikrinsäure eine beständige Suspension bildet. Bemerkenswert ist hier, daß in wasserverwandten Flüssigkeiten, wie z. B. Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol oder Azeton, keine Peptisation stattfindet.

Es wurde zunächst der einfachste Fall, die USW.-Peptisation von Kohle in reinem Äthyläther, eingehend untersucht.

3. USW.-Peptisation von Kohle in reinem Äthyläther.

Die Ergebnisse der Prüfung der Bodenkörperregel bei Kohle in reinem Äthyläther unter Einwirkung der USW. sind in Tabelle II und Fig. 1 dargestellt. Für die Untersuchungen wurde der reinste Äthyläther des Handels benutzt, welcher über Na-Metall aufbewahrt und kurz vor jedem Versuch nochmals frisch destilliert wurde.

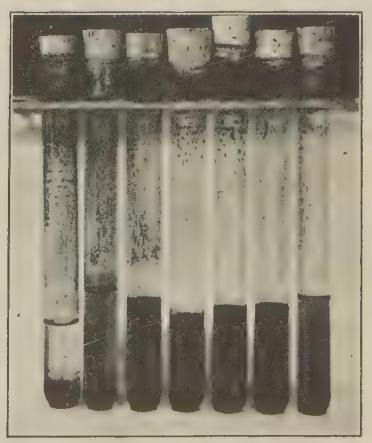

Fig. 1

[7]) Wo. Ostwald, W. Steinbach und R. Köhler, Kolloid-Z. **43**, 227 (1927); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 249 (1927).

Tabelle II.

Kohle g	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10
Äther ccm	10,0						
30 Minuten mit Maschine geschüttelt; alle sofort ganz klar							
USW. 30 Sekunden							
Gleich nach der Beschallung	Sofort ganz klar		Schwarz, ganz undurchsichtig			Schwarz, halbdurchsichtig	
Nach einem Tag			Ganz undurchsicht.		Dunkel, fast undurchsicht.	Spur schwarz getrübt	
Nach 7 Tagen	Siehe Fig. 1						

Wie aus der Fig. 1 ersichtlich ist, zeigt die Peptisation ein ausgesprochenes Maximum bei einer mittleren Kohlemenge, wie es auch die Bodenkörperregel verlangt. Da der Äther keine Verunreinigungen besitzt, muß in der Kohle irgendeine stabilisierend wirkende Substanz vorhanden sein, die aber nur bei der Einwirkung der USW. als Stabilisator zur Wirkung kommt.

4. Zusammenhang zwischen Kohle-Feuchtigkeit und USW.-Peptisation.

Bekanntlich enthält die poröse Pulverkohle, außer den beim Aktivieren absichtlich zugesetzten geringen Verunreinigungen, noch bedeutende Mengen an Feuchtigkeit, die aus der Luft adsorbiert sind. Bei den oben angeführten Versuchen habe ich nur auf die Reinheit des Äthers geachtet und die Kohle ohne vorhergehende Behandlung benutzt. Wenn man jetzt auf die Reinheit der Kohle sein Augenmerk richtet, dann muß man besonders die Feuchtigkeit der Kohle berücksichtigen. Deshalb habe ich den Versuch in der gleichen Weise wie ihn Tabelle II zeigt wiederholt, nur daß die verwendete Kohle entweder im Trockenschrank bei 105—110° C über Nacht oder 2 Tage im Vakuum-H_2SO_4-Exsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Durch einen Kontrollversuch wurde festgestellt, daß diese Trockenzeitdauern vollkommen genügen, um Gewichtskonstanz der Kohle zu erzielen. Bei den Peptisationsversuchen zeigte sich, daß die getrocknete Kohle bei allen Proben sich sofort absetzt, so daß die obenstehende Flüssigkeit klar zurückbleibt. Dies geschieht auch nach USW.-Einwirkung. Wenn man eine geringe Menge von Wasser zufügt und wieder mit USW. bestrahlt, dann tritt bei geeignetem Bodenkörperverhältnis Peptisation ein. Daraus ergibt sich, daß in diesem Fall die kleine Menge Wasser die Rolle des Stabilisators gespielt hat. Dieser Versuch zeigt auch, daß es ganz gleichgültig ist, ob das Wasser an Kohle adsorbiert oder im Äther vorhanden ist. Die zahlenmäßige Abhängigkeit der USW.-Peptisation von der Feuchtigkeit wurde nun untersucht. Für diese Versuche habe ich das Verhältnis 0,60 g Kohle zu 10,0 ccm Äther gewählt, da es gerade dem Mengenverhältnis der maximalen Peptisation entspricht, wie aus der weiter unten gegebenen Tabelle V zu ersehen ist.

Eine Anzahl Reagensgläser, die je 0,600 g Kohle (luftfeucht) enthielten, wurden zunächst etwa 15 Stunden im Trockenschrank bei 105—110° C getrocknet. Sie wurden dann in eine an Wasserdampf gesättigte Atmosphäre gestellt, so daß der Wasserdampf adsorbiert wurde. Nach verschiedenen Zeiten wurde ein Reagensglas nach dem andern herausgenommen, 10,0 ccm Äther zugefügt und zugeschmolzen. Mit diesen Proben verschiedener Feuchtigkeit wurden die Peptisationsversuche ausgeführt. Tabelle III und Fig. 2 zeigen die Ergebnisse.

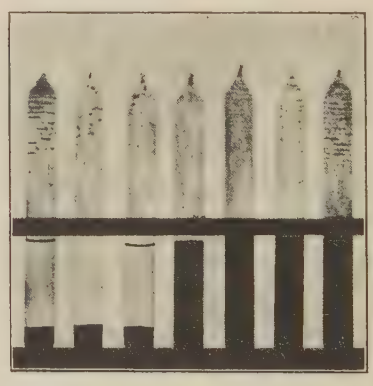

Fig. 2

Diese Versuchsergebnisse zeigen, daß die Peptisation von Kohle nur dann durch USW. stattfindet, wenn die Kohle mehr als etwa 19,3 Proz. Feuchtigkeit enthält. Auf den genaueren Mechanismus der Peptisation möchte ich hier noch nicht eingehen, da die experimentellen Unterlagen noch unzureichend sind.

Ich weise aber darauf hin, daß diese Erscheinung mit der Löslichkeit des Wassers in den Dis-

Tabelle III.

Gesamte Kohle (luftfeucht)	0,600						
105—110° C trocken g . . .	0,411	0,410	0,409	0,410	0,408	0,409	0,408
Nach Wasserdampf-Adsorption	0,418	0,437	0,453	0,489	0,515	0,549	0,626
Adsorbiertes Wasser	0,007	0,027	0,044	0,079	0,107	0,140	0,218
Proz. Wasser, bezogen auf bei 100° C getrocknete Kohle	1,7	6,6	10,7	19,3	26,2	34,2	53,4
Maschine-Schütteln, 30 Min.	Setzen sofort ganz klar ab			Flüssigkeit ist Spur getrübt			
USW. 60 Sekunden	Setzen ganz klar ab			Peptisiert ganz undurchsichtig			
Nach 37 Tagen	—	—	—	Schwarz halbdurchsichtig	Ganz undurchsichtig		
Nach 62 Tagen	—	—	—	Noch Spur getrübt	Bräunlich schwarz stark getrübt	Undurchsichtig	

Tabelle IV[8]).

	Benzol	Nitrobenzol	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Äthyläther
	C_6H_6	$C_6H_5—NO_2$	$CH—Cl_3$	$C—Cl_4$	$C_2H_5—O—C_2H_5$
g Wasser in 100 g Lösung	0,057	0,19	0,103	0,010	1,20
Temperatur ° C	20	20	22	24	20

persionsmitteln in Beziehung steht. In Tabelle IV ist die Löslichkeit von Wasser in verschiedenen mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten eingetragen.

Aus der Tabelle IV geht hervor, daß die Löslichkeit des Wassers in Äther viel größer ist als in anderen mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten, in denen, wie Tabelle I zeigt, die Kohle nicht peptisiert wurde. Außerdem wurde schon festgestellt, daß die Grenzfeuchtigkeit oberhalb der Peptisation eintritt, etwa 0,079 g H_2O/10 ccm Äther/0,410 g Kohle beträgt (siehe Tabelle III). Durch Umrechnung erhält man die Zahl 1,11 g H_2O/100 g Äther, die annähernd mit der Löslichkeit von Wasser in Äther übereinstimmt (siehe Tabelle IV). Da die Löslichkeit von der Affinität zwischen lösender Substanz und Lösungsmittel abhängig ist, dürfte man hier erwarten, daß diese Peptisation durch Wechselwirkung zwischen den Anziehungskräften „Kohle/Wasser" (Adsorptionsaffinität) und „Äther/Wasser" (Lösungsaffinität) verursacht wird.

5. Feuchtigkeit und Bodenkörperregel.

Die Abhängigkeit der Peptisation von der Kohlemenge, die Bodenkörperregel und der Einfluß der Feuchtigkeit soll nun untersucht werden. Verschiedene Mengen luftfeuchter Kohle wurden in die Probiergläser eingewogen und diese in einen Schwefelsäure-Exsikkator gestellt, und die Feuchtigkeit unter vermindertem Druck desorbiert. Die Kohle wurde dabei in liegenden Probiergläsern in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und darauf geachtet, daß bei den verschiedenen Proben, die variierende Kohlemengen enthalten, die Desorption unter gleichen Bedingungen vor sich geht. Nach geeigneter Zeit wurde nach der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes Äther hinzugefügt, und das Reagensglas zugeschmolzen. Die Resultate der Peptisationsversuche sind in Tabelle V und Fig. 3, 4, 5 und 6 zu sehen.

Wie aus der Fig. 6 ersichtlich, besteht zwischen der Peptisation und der Feuchtigkeit

[8]) A. Seidell, Solubilities of inorganic and organic compounds (New York 1919); International critical tables (New York 1926); Davis, J. Amer. chem. Soc. **38**, 1170 (1916).

Tabelle V. Mittelwert der Feuchtigkeit=46,1 %

Kohlemenge zu 10 ccm Äther	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50
10 Minuten Maschine-Schütteln; setzen alle sofort ganz klar ab.								
USW 30 Sek.	Schwarz, ganz undurchsichtig							Setzt sofort ganz klar ab
Nach einem Tag	Halb-durchsichtig	Sehr dunkel, fast undurchsichtig		Ganz undurchsichtig		Sehr dunkel, fast undurchsichtig		Setzt sofort ganz klar ab

Siehe Fig. 3

Mittelwert der Feuchtigkeit=43,2 %

Kohlemenge zu 10 ccm Äther	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50
10 Minuten Maschine-Schütteln; setzen alle sofort ganz klar ab.								
USW 30 Sek.	Setzt sofort fast klar ab	Halb-durchsichtig	Dunkel, fast undurchsichtig		Ganz undurchsichtig			
Nach 30 Tagen	Ganz klar				Un-durchsichtig		Fast un-durchsichtig	Fast ganz klar

Siehe Fig. 4

Mittelwert der Feuchtigkeit=42,0 %

Kohlemenge zu 10 ccm Äther	0,35	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
10 Minuten Maschine-Schütteln; setzen alle sofort ganz klar ab.						
USW 30 Sek.	Fast klar		Halb-durchsichtig	Ganz undurchsichtig	Fast undurchsichtig	Fast ganz klar
Nach 5 Tagen	Ganz klar		Halb-durchsichtig	Undurchsichtig	Halb-durchsichtig	Ganz klar

Siehe Fig. 5

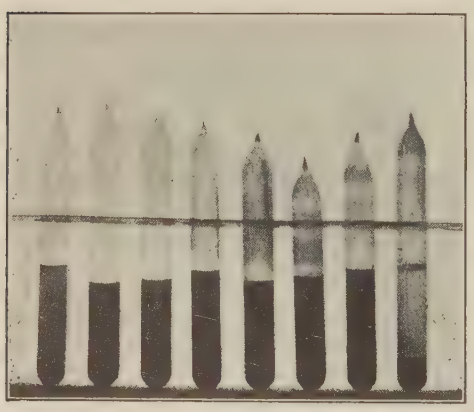

Fig. 3

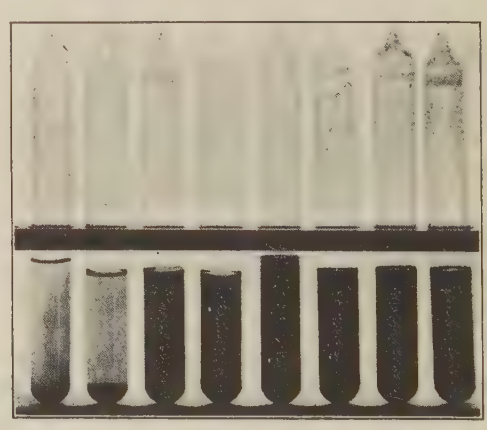

Fig. 4

ein Zusammenhang, und zwar verschieben sich die Maxima mit abnehmender Feuchtigkeit in Richtung der größeren Bodenkörpermenge.

Wie oben gezeigt wurde, ist zur Peptisation der Kohle eine gewisse Menge Wasser notwendig. Da das Wasser aus der Kohle stammt, ist es verständlich, daß zur Peptisation wenig feuchter Kohle eine größere Bodenkörpermenge notwendig ist, um das zur Peptisation notwendige Wasser zu liefern.

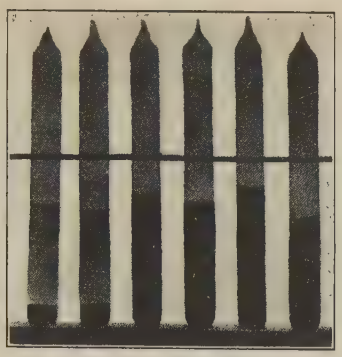

Fig. 5

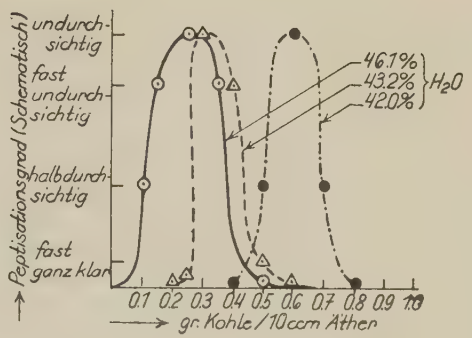

Fig. 6

6. Diskussion.

Wo. Ostwald[9]) hat bei der Bodenkörperregel schon alle möglichen Fälle systematisch diskutiert. Jedoch müssen wir bei der USW.-Peptisation Peptisation und Bodenkörperregel von neuem erörtern. Es wurde festgestellt, daß bei der USW.-Peptisation von Kohle, die dem Anschein nach ohne Peptisator vor sich geht, doch ein Peptisator in Form der Feuchtigkeit der Kohle zugegen war. Dadurch wurde wieder bestätigt, daß zur beständigen Kolloidpeptisation unbedingt ein Peptisator (oder Stabilisator) notwendig ist. In diesem Fall ist der Peptisator auf Kohle adsorbierter Wasserdampf. Da zwischen den im System vorhandenen Komponenten, Äthyläther, Kohle und Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur keine chemische Reaktion eintreten kann, ist der Peptisationsmechanismus einfacher als bei dem früher untersuchten Eisenhydroxyd[10]). Die Peptisation der Kohle wird nach der Klassifikation von Wo. Ostwald[11]) eine Art von Adsorptionspeptisation sein. Aber wir wissen noch nicht genaueres über die Zusammensetzung, Feinstruktur, Adsorptionsmechanismus usw. der Kohle und insbesondere der nach verschiedenen Methoden aktivierten Pulverkohle, und wir können deshalb den genauen Peptisationsmechanismus nicht feststellen.

Neue Versuche mit anderen Versuchsmaterialien, namentlich mit Sulfid-Niederschlägen, sind schon im Gange, deren Ergebnisse in einer folgenden Arbeit veröffentlicht werden sollen.

7. Zusammenfassung.

1. Es wird die USW.-Peptisation von Kohle (Carbo-medicinalis von E. Merck) in reinem Äthyläther untersucht.

2. Es wird festgestellt, daß die Feuchtigkeit der Kohle als Peptisator wirkt und daß mit der bei 100° C getrockneten Kohle keine Peptisation eintritt.

3. Die Grenzfeuchtigkeit, die zur Peptisation nötig ist, wird bestimmt, und es wird gezeigt, daß diese Wassermenge annähernd mit der Löslichkeit des Wassers im Äther übereinstimmt.

4. Versuche mit verschiedenen Kohlemengen mit variierendem Wassergehalt ergeben, daß das Peptisationsmaximum sich mit abnehmender Feuchtigkeit in Richtung der größeren Kohlenmenge verschiebt.

* * *

Dem Organ zur Förderung der Wissenschaften in Japan (Nippon-Gakuzitu-Sinkokai) danke ich für die Unterstützung beim Bau des USW.-Senders.

[9]) Wo. Ostwald, loc. cit., Kolloid-Z. **43**, 240 (1927).

[10]) N. Sata, Bull. chem. Soc. Japan **11**, 623 (1936); N. Sata und S. Watanabe, loc. cit., Kolloid-Z. **73**, 50 (1936); **78**, 277 (1937).

[11]) Wo. Ostwald, loc. cit., Kolloid-Z. **43**, 249 (1927).

Über Huminsäuren.

Von I. Ubaldini (Mailand). (Eingegangen am 25. September 1937.)

(Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule.)

G. Stadnikoff bemerkt kürzlich in einer Arbeit über die Huminsäuren, die in der Kolloid-Z. veröffentlicht wurde[1]), daß „der Versuch von Ubaldini und Mitarbeitern, den Gehalt von Huminsäuren an Karboxylgruppen zu bestimmen, als erfolglos zu betrachten ist, da ihre Resultate nicht mit den Estermethoxylzahlen in Einklang stehen, obwohl uns bekannt ist, daß der Methoxylgehalt der mit Methylalkohol esterifizierten Huminsäuren ganz richtige Zahlen für den Gehalt an Karboxylgruppen gibt".

Weiter unten führt Stadnikoff die Reaktion von Huminsäuren und Kalziumazetat an in Gegenwart von Kalziumkarbonat, wie es von Ubaldini und Mitarbeitern für die Bestimmung der Karboxylgruppen in den Huminsäuren angegeben wird. Stadnikoff bringt zum Ausdruck, daß „die ausgewählten Reaktionen auf Kosten nicht nur von Karboxylen, sondern auch Phenolhydroxylgruppen verlaufen. Dadurch erklären sich der höhere Prozentgehalt von Karboxylgruppen in den Huminsäuren, der von den erwähnten italienischen Forschern experimentell gefunden wurde".

In bezug auf voranstehende Feststellungen Stadnikoff's bemerken wir, daß in den Originalarbeiten von Ubaldini und Mitarbeitern, die vom Verfasser genau zitiert werden[2]), zwei Methoden angegeben sind für die Bestimmung der Karboxylgruppen: Eine indirekte, die von Stadnikoff erwähnt wird, und eine direkte Bestimmung, die auf der Behandlung der Huminsäuren mit alkoholischer Kalilauge beruht und darauffolgender Zersetzung der Phenolate mit Kohlensäure.

In beiden Fällen werden völlig übereinstimmende Resultate erzielt, und es wundert uns, daß der Verfasser die zweite Methode nicht erwähnt.

In unseren Originalarbeiten stimmen die Versuchsresultate und die daraus folgenden Schlüsse so genau untereinander überein, daß uns der von Stadnikoff erhobene Einwand nicht überzeugen kann. Dies um so weniger, als er sich leicht — wie wir später sehen werden — durch die experimentellen Resultate widerlegen läßt, die von dem Verfasser selbst veröffentlicht wurden.

Bevor G. Stadnikoff behauptet, daß die von uns gefundenen Werte für die Karboxylgruppen irrig sind, müßte uns Stadnikoff beweisen, daß auch die Methode, die auf der direkten Bestimmung beruht, zu unexakten Resultaten führt, daß die Veresterung mit Methanol und Salzsäure zu gleichen Resultaten führt wie die Veresterung mit Diazomethan.

Die grundlegenden Resultate unserer Untersuchungen sind kürzlich in einer zusammenfassenden Arbeit erschienen[3]). In dieser werden die verschiedenen Methoden der ausgeführten Versuche beschrieben, die von uns über Huminsäuren gemacht wurden. Wir glauben, daß die von uns zusammengestellten experimentellen Daten mehr als ausreichend sind, um der Kritik von Stadnikoff standzuhalten. Um aber noch darüber hinaus zu zeigen, wie unbegründet diese ist, führen wir die Werte an, die der Verfasser selbst in seinen Veröffentlichungen angibt.

In einer Arbeit von G. Stadnikoff, K. Ssyskow und A. Uschakowa[4]) wird mitgeteilt, daß Huminsäuren, die von den deutschen Braunkohlen bei Kassel stammen, imstande sind, ca. 9 Milliäquivalente von Bariumhydroxyd pro Gramm der Säuren zu adsorbieren. Dieser Wert gibt die Gesamtazidität des untersuchten Materials an und steht in befriedigender Übereinstimmung mit denjenigen Werten, die wir für die Huminsäuren der Braunkohlen von Gualdo Cattaneo gefunden haben (8,75 Milliäquivalente bei der Bestimmung mit Bariumhydroxyd und 8,8 Milliäquivalente bei der Bestimmung mit alkoholischer Kalilauge.)

Bei der Methylierung der gleichen Huminsäuren mit Methanol und Salzsäure erhalten die Verfasser Methylester, die 2,99 Milliäquivalente von Methoxyl pro Gramm des Produktes enthalten. Bei der Methylierung mit Diazomethan kommen sie zu einem Ätherester mit 4,46 Milliäquivalenten der gesamten Methoxylgruppen. Bei der Methylierung mit Schwefelsäuremethylester erhalten sie Äther mit 2,27 Milliäquivalenten der Methoxylgruppen.

Bei der Titrierung mit Bariumhydroxyd erreichen die Produkte der Methylierung mit Diazomethan und mit Schwefelsäuremethylester

[1]) G. Stadnikoff, Kolloid-Z. **80**, 60 (1937).
[2]) Ubaldini und Mitarbeiter, Ann. Chim. Applicata **22**, 340 (1932); **23**, 585 (1933); **24**, 370 (1934).
[3]) I. Ubaldini, Brennstoffchem. **18**, 273 (1937).
[4]) G. Stadnikoff, K. Ssyskow und A. Uschakowa, Kolloid-Z. **71**, 206 (1935).

eine Adsorption von Bariumhydroxyd von 6,51 und 5,66, in Milliäquivalenten ausgedrückt. Da die gleichen Produkte (wie die Verfasser bestätigen) bei der Reaktion mit Bariumhydroxyd Salze geben, in denen der Gehalt an Barium dem der Karboxylgruppen entspricht, so darf man hieraus schließen, daß in den untersuchten Huminsäuren die Anzahl von Karboxylgruppen bei weitem größer ist als diejenige, die man mit Methanol und Salzsäure verestern kann. (6,51 oder 5,66 Milliäquivalente bei der Bestimmung mit Bariumhydroxyd der verätherten Huminsäuren, im Vergleich zu 2,99 Milliäquivalenten, die bei der Methylierung mit Methanol zu fassen sind.)

Ein gleicher Gegensatz zwischen der Azidität der Karboxylgruppen — bestimmt durch Veresterung mit Methanol — und der Azidität, die sich bei der Bestimmung mit alkoholischer Kalilauge ergab, wurde von uns früher an Huminsäuren von verschiedenem Herkommen gefunden. Die Resultate waren so, daß wir zu dem Schluß kamen, daß bei der Veresterung mit Methanol nicht alle Karboxylgruppen der Huminsäuren angegriffen werden.

In seiner letzten Arbeit behauptet Stadnikoff, daß „die Huminsäuren und Huminsubstanzen mit Kalziumazetat reagieren und auf Kosten von Karboxylgruppen Kalziumhumate bilden. Die Grenzwerte für die Konzentration von Kalzium in der Huminsäure müssen folglich dem Gehalt dieser Säure an Karboxylgruppen äquivalent sein, welcher aus der Ester-Methoxyl-Zahl umgerechnet werden kann".

Wenn man die Zahlen betrachtet, die vom Verfasser in verschiedenen Tabellen gebracht werden, fällt es sofort auf, daß bei der Behandlung der Huminsäuren mit Kalziumazetat es nicht möglich ist, quantitativ Kalziumhumat zu erhalten, da die Reaktion reversibel verläuft, wie wir dies schon vor einiger Zeit gezeigt haben:

$$2\,\text{Hum.H} + (CH_3COO)_2Ca \rightleftarrows (\text{Hum.})_2Ca + CH_3COOH.$$

Wenn man die vom Verfasser veröffentlichten Ergebnisse über die Huminsäuren von Frielendorf betrachtet, sieht man in der Tat, daß die gleichen Quantitäten Säure, behandelt mit Lösungen von Kalziumazetat von zunehmender Konzentration, immer größere Mengen von Kalzium verbrauchen, ohne jemals den Grenzwert zu erreichen, wie dies der Verfasser gewollt hat. Um dies zu bestätigen, geben wir einige Werte in nachstehender Tabelle wieder.

Welchen Wert soll man als „Grenzwert" annehmen? Der Verfasser weist nicht darauf hin, daß er Erfahrungen gemacht hat mit einer noch konzentrierteren Lösung von Kalziumazetat. Auf

Milliäquiv. von Kalziumazetat in 100 ccm Lösung	Milliäquiv. von Kalzium, gebund. d. 1 g Huminsäure
15	3,13
20	3,20
50	3,37
80	3,56

Grund dieses Kriteriums versteht man nicht, warum er es für zweckmäßig hält, die Versuche abzubrechen bei Lösungen, die im Maximum 80 Milliäquivalente des Salzes auf 100 ccm enthalten, d. h. also bei ca. 6,3 Proz., wenn die Zunahme des gebundenen Kalziums proportional der Zunahme der Konzentration der Azetatlösung steigt.

Noch weniger verständlich ist die Behauptung, daß die Azidität, abgeleitet aus dem Versuch mit Azetat, übereinstimmt mit der Berechnung des Methoxyls der verätherten Huminsäuren.

Für die gleichen Produkte von Frielendorf gibt der Verfasser 3,07 Milliäquivalente der Karboxylgruppen an, gebunden an Methoxyl unter Bildung eines Esters, während wir gesehen haben, daß es wenigstens 3,56 Milliäquivalente sind, die mit Kalziumazetat reagieren.

Die Differenz zwischen den beiden Werten ist zu groß, um in die allgemeine Fehlergrenze zu fallen. Außerdem läßt der Verlauf des Versuches mit einer Lösung von Kalziumazetat darauf schließen, daß die 3,56 Milliäquivalente geringer sind, als es der Gesamtazidität der Karboxylgruppen der untersuchten Huminsäuren entspricht.

Abschließend bestätigen wir, daß wir mit Stadnikoff übereinstimmen, daß die Gesamtazidität der Huminsäuren durch Bariumhydroxyd bestimmt werden kann. Aber wir sehen nicht ein, welchen Vorteil diese Methode bietet im Vergleich zu der Bestimmung mit alkoholischer Kalilauge. Diese von uns empfohlene Methode ist in jedem Fall genügend schnell und sicher.

Die Resultate der Versuche, die vom Verfasser selber ausgeführt wurden, bestätigen völlig unsere schon früher gemachten Beobachtungen in bezug auf die Methylierung der Huminsäuren mit Methanol und ihre Behandlung mit einer Lösung von Kalziumazetat.

Deswegen sehen wir nicht, auf welcher ernsten experimentellen Grundlage Stadnikoff seine Kritiken an unseren Experimenten aufrechterhalten kann. Indem wir seine eigenen Worte umschrieben gebrauchen, müssen wir abschließend sagen: „daß nicht das Verfahren von Ubaldini, sondern die Methylierungsmethode und die Kalziumazetatmethode nach Stadnikoff zu falschen Ergebnissen führen."

Zusammenfassung.

In Erwiderung der von G. Stadnikoff angeregten Kritik über die von Ubaldini und Mitarbeiter vorgeschlagenen Kalziumazetat- und Kalziumkarbonatmethode zur Bestimmung der Karboxylgruppen in den Huminsäuren gibt der Verfasser die Hauptgründe an, nach welchen die Kritik selbst ohne experimentelle Basis anzusehen ist, und behauptet nochmals, daß:

1. Die nach obigem Verfahren von Ubaldini und Mitarbeiter durchgeführte Bestimmung der Karboxylgruppen zu genauen Resultaten führt.

2. Die Reaktion zwischen Huminsäuren und Kalziumazetat, die unter den von G. Stadnikoff angeführten Bedingungen realisiert wurde, nicht in quantitativer Weise im Sinne der Kalziumhumat-Bildung abläuft und also nur als annäherndes Maß der Karboxylgruppen dienen kann.

3. Die von G. Stadnikoff angeführten experimentellen Ergebnisse im wesentlichen mit denjenigen, die von Ubaldini und Mitarbeitern erhalten wurden, übereinstimmen und bestätigen u. a., daß die Esterifizierung der Huminsäuren mit Methyl-Alkohol und Salzsäure nicht alle Karboxylgruppen umfaßt, die in den Säuren selbst enthalten sind.

Über das Molekulargewicht und die Viskosität der Hochpolymeren.

Von A. Dobry (Paris). (Eingegangen am 7. August 1937.)

(Institut de Biologie physico-chimique, Laboratoire J. Duclaux, Paris.)

Diese Mitteilung ist eine Zusammenfassung der in den vier letzten Jahren von mir in französischen Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten[1]). Da deren Resultate, wie es mir scheint, den deutschen Fachgenossen nicht hinlänglich bekannt sind, so erlaube ich mir, hier eine zusammenfassende Übersicht zu geben. Wegen Einzelheiten bitte ich die Originalarbeiten einsehen zu wollen.

Als ich das Problem der Molekulargewichtsbestimmung der organischen Kolloide im Jahre 1933 in Angriff nahm, war die Methode des osmotischen Druckes zwar schon gebraucht worden, aber nicht allgemein anerkannt. So hat bis zu den letzten Jahren Staudinger diese Methode nicht angewandt, obwohl sein Hauptproblem in der Bestimmung der Molekulargewichte der Hochpolymeren bestand. Er hat vorgezogen, zur Bestimmung eine indirekte Methode heranzuziehen, die durch Analogieschlüsse begründet wurde, obwohl man dadurch zu keinen sicheren Resultaten gelangen kann.

Die Ursache dafür war das von den ersten Forschern beobachtete abweichende Verhalten der Lösungen der organischen Kolloide von dem van't Hoff'schen Gesetz, so daß die Auswertungen für das Molekulargewicht auf Grund der gefundenen Daten unsicher waren und theoretisch sich nicht begründen ließen.

Die beobachteten Anomalien waren folgende:

1. Der osmotische Druck war niemals proportional der Konzentration. Der Anstieg erfolgte schneller als die Konzentration.

2. Für ein und dieselbe Konzentration des gegebenen Körpers war die Größe des osmotischen Druckes, demnach das errechnete Molekulargewicht, vom Lösungsmittel abhängig[2]).

Die zweite Anomalie könnte eventuell durch den verschiedenen Assoziationsgrad der Hochpolymeren erklärt werden. Diese Hypothese entscheidet aber die Frage nach der Größe des Molekulargewichtes nicht. Denn der Assoziationsgrad in jedem Lösungsmittel ist nicht gegeben, und der wahre Wert des Molgewichtes bleibt demnach unbekannt.

Für die erste Unstimmigkeit fehlt jedoch jegliche theoretisch einwandfreie Erklärung[3]).

Wenn das berechnete Molekulargewicht mit der Konzentration scheinbar eine Vergrößerung erleiden würde, könnte man an eine Assoziation in konzentrierter Lösung denken. Es variiert aber gerade in der entgegengesetzten Richtung.

Um diese Anomalien zu erklären, fehlen vor allem systematische experimentelle Untersuchungen. Leider ist man in entgegengesetztem Sinne vorgegangen. Man hat entweder die Methode des osmotischen Druckes ohne weiteres verworfen,

[1]) J. Chim. physique **31**, 568 (1934); **32**, 50 (1935); **32**, 46 (1935); Bull. Soc. chim. France T **2**, 1882 (1935); T **3**, 1790 (1936).

[2]) Duclaux und Nodzu, Rev. gén. Colloides **7**, 385 (1929).

[3]) Über die Theorie des osmotischen Druckes siehe das ausgezeichnete kritische Werk von J. Duclaux, Actualités scientifiques (Paris 1937).

oder ohne feste experimentelle Basis diese Anomalien theoretisch zu begründen versucht. Ich habe es darum für nötig gefunden, dieses Problem zunächst einmal systematisch experimentell zu untersuchen.

Orientierung der Versuche.

Es war vor allem zu prüfen:

1. Ob der von Büchner und Steutel[4]) für Azetylzellulose gefundene geradlinige Verlauf der $p/c \sim c$-Kurven auch für andere Hochpolymere gültig ist;

2. ob diese Beziehung für sehr große Verdünnungen aufrecht erhalten wird, so daß die Extrapolation der Geraden auf $\lim c \to 0$ zulässig ist, und

3. ob die allein exakten Werte für das Molekulargewicht, berechnet aus den Daten für $\lim c \to 0$, für ein und denselben Körper vom Lösungsmittel abhängig sind.

Zusammenfassend ist also festzustellen, ob das Molekulargewicht der Hochpolymeren eine sicher begründete Konstante darstellt.

Die Untersuchungen wurden an durch fraktionierte Fällung gereinigter Azetylzellulose, Nitrozellulose und an Polystyrolen ausgeführt. Als Osmometer diente die sehr einfache und einwandfreie, unter Nr. 2 beschriebene Apparatur[5]). Es wurde im allgemeinen die Anstiegskurve des Niveaus der Lösung mit einem Kathetometer verfolgt, und nach der Einstellung des Gleichgewichtes zur Sicherheit noch zwei Tage abgewartet. Die Bestimmung der Konzentration des gelösten Stoffes erfolgte mit einer Genauigkeit von mindestens 1 Proz. des Wertes. Wegen der absichtlich sehr groß gewählten Verdünnungen waren die beobachteten Effekte sehr klein[6]), die zu vermeidenden Fehlerquellen zahlreich und die Untersuchungen sehr mühselig.

Es wurde besonders Sorge getragen dafür, daß die Anzahl der Lösungsmittel groß sei und daß sie sich durch ihre chemischen Funktionen und die Größe der Moleküle soviel wie möglich voneinander unterscheiden.

Die Fig. 1, 2, 3 und 4 geben die erhaltenen Resultate zusammenfassend wieder. Aus ihnen ersieht man folgendes:

1. Der Verlauf der $p/c \sim c$-Kurven ist nicht bei allen Hochpolymeren geradlinig. Es zeigen

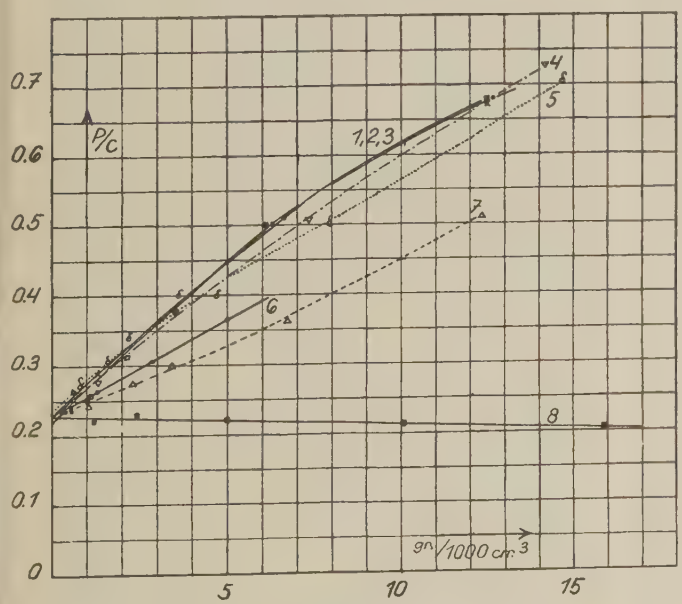

Fig. 1
Änderung des Verhältnisses p/c der Lösungen von Nitrozellulose mit der Konzentration. Lösungsmittel: 1. Benzoesäureäthylester + 11 Proz. abs. Alkohol. — 2. Salizylsäuremethylester + 20 Proz. CH_3OH. — 3. Azetophenon + 3 Proz. abs. Alkohol. — 4. Cyclohexanon + 5,8 Proz. abs. Alkohol. — 5. Azeton. — 6. Essigsäure. — 7. Methylalkohol. — 8. Nitrobenzol.

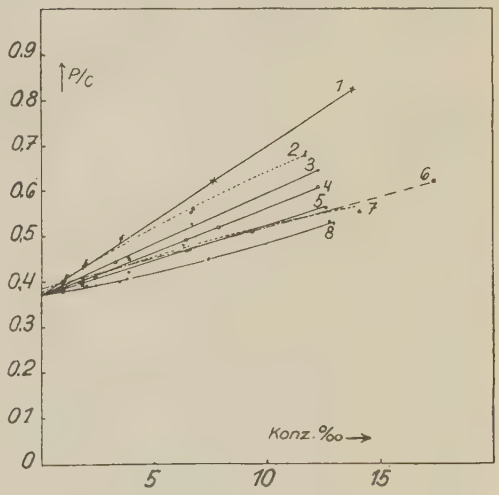

Fig. 2
Die Änderung des Verhältnisses p/c der Lösungen von Azetylzellulose mit der Konzentration. Lösungsmittel: 1. Tetrachloräthan + 13,35 Proz. abs. Alkohol. — 2. Essigsäure. — 3. Azetonitril. — 4. Dioxan. — 5. Azeton. — 6. Nitromethan. — 7. Cyclohexanon. — 8. Ameisensäureäthylester.

[4]) Büchner und Steutel, Proc. Amsterdam **36**, 671 (1933).

[5]) J. Chim. physique **32**, 46 (1935).

[6]) Bis zu 0,5—1 mm Wassersäule.

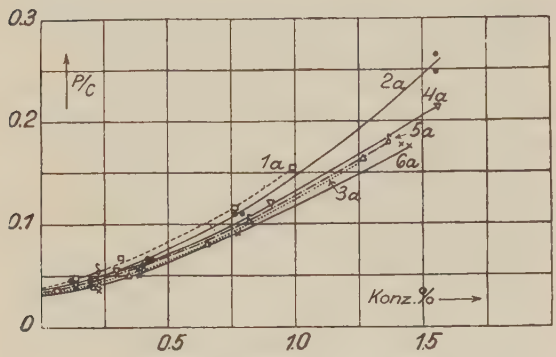

Fig. 3

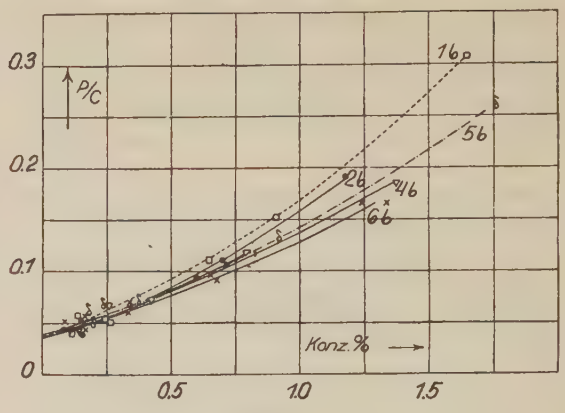

Fig. 4

Fig. 3 und 4

Die Änderung des Verhältnisses p/c der Lösungen von Polystyrol mit der Konzentration. Lösungsmittel: 1. Chloroform. — 2. Benzol. — 3. Tetralin. — 4. Schwefelkohlenstoff. — 5. Tetrachlorkohlenstoff. — 6. Dioxan. — 7. Pyridin. a) 1. Frakt. von Polystyrol; b) 2. Frakt. von Polystyrol.

sich schon bei relativ kleinen Konzentrationen Abweichungen vom geradlinigen Verlauf, so daß eine Extrapolation des Mol.-Gew. für lim $c \to 0$ erst bei Messungen bis zu Konzentrationen von wenigstens 0,1 Proz. herab gerechtfertigt ist.

2. Die Grenzwerte p/c für lim $c \to 0$ sind für einen gegebenen Körper für alle Lösungsmittel identisch, d. h. von einer gewissen Verdünnung ab ist das errechnete Molekulargewicht vom Lösungsmittel unabhängig.

Für die untersuchte Nitrozellulose war der so gefundene Wert gleich 111000, für Azetylzellulose gleich 66500, für beide Fraktionen des Polystyrols gleich 720000.

Die Unabhängigkeit des Mol.-Gew. vom Lösungsmittel besagt, daß der Dispersionsgrad dieser Hochploymeren in allen verdünnten Lösungen der gleiche ist, oder mit anderen Worten: daß hier keine assoziierten Mizellen, sondern Makromoleküle vorliegen. Denn der Assoziationsgrad der Mizellen muß, wie der Assoziationsgrad aller dazu neigenden Moleküle, vom Lösungsmittel abhängig sein. In Anbetracht der verschiedenen chemischen Konstitution und der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der angewandten Lösungsmittel, müßte bei Vorhandensein assoziierter Mizellen sich dieses bemerkbar machen. Damit ist die von Staudinger geäußerte Behauptung des Vorhandenseins einzelner Makromoleküle in sehr verdünnten Lösungen bestätigt.

Das Gebiet der „wahren" Lösung, in der die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle sich nicht bemerkbar macht, ist für die Kolloide auf viel kleinere Konzentrationen beschränkt als bei den Kristalloiden. Während eine 1proz. Salzlösung im allgemeinen als genügend verdünnt betrachtet werden kann, gilt das für kolloide Lösungen erst ab 0,1 Proz. Der Unterschied wird noch bedeutender, wenn man die Konzentration in g-Mol und nicht in Gewichtsprozenten ausdrückt. Die von mir untersuchte Nitrozellulose folgt den Gasgesetzen bis zur molaren Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$, die zwei Polystyrole bis zu einer molaren Konzentration von $2 \cdot 10^{-6}$ und die Azetylzellulose bis zu einer solchen von $1 \cdot 10^{-5}$.

Es werden oft die Anomalien des osmotischen Druckes, der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität dem ionisierten Zustande der Kolloide zugeschrieben. Deswegen habe ich die Versuche auch auf das Polystyrol ausgedehnt, da dies ein vollständig elektrisch ungeladenes Kolloid darstellt. Die Resultate meiner Versuche zeigen, daß diese Anomalien auch beim Polystyrol aufrecht erhalten bleiben, ja sogar in noch größerem Maße in Erscheinung treten; das scheinbare Molekulargewicht bei der Konzentration 0,5, Proz. beträgt nur die Hälfte des wahren Wertes. Die elektrostatischen Kräfte sind also nicht die Ursache dieses anomalen Verhaltens.

Über die Viskosität der Hochpolymeren.

Bei der Untersuchung der Viskosität der oben beschriebenen Produkte habe ich (in Analogie zu den osmotischen Messungen) auf eine möglichst große Anzahl von verschiedenen Lösungsmitteln und auf das Verhalten bei extremen Verdünnungen besonderen Wert gelegt. Die Messungen wurden im Ostwald-Viskosimeter derart ausgeführt, daß die Durchlaufszeit niemals unterhalb 90 Sekunden war; dadurch war die Korrektur der lebendigen Kraft zu vernachlässigen.

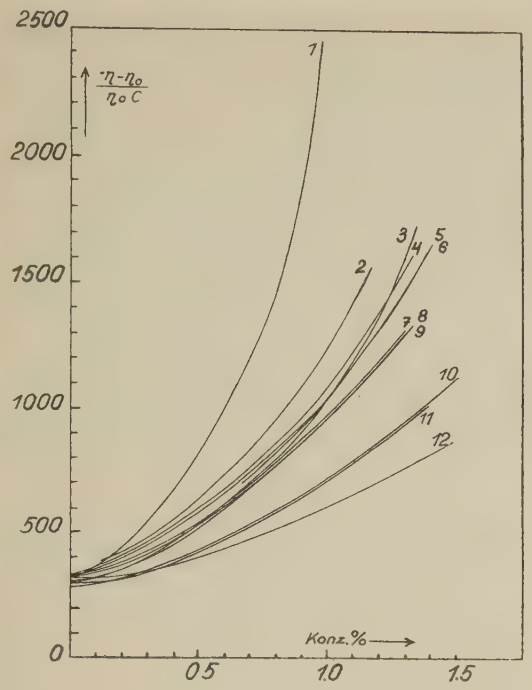

Fig. 5
Die Variation der spezifischen Viskosität der Lösungen von Nitrozellulose mit der Konzentration. Lösungsmittel: 1. Nitrobenzol. — 2. Essigsäure. — 3. Azetonitril. — 4. Salizylsäuremethylester + 20 Proz. abs. Alkohol. — 5. Essigsäureäthylester. — 6. Benzonitril. — 7. Azetophenon + 3 Proz. abs. Alkohol. — 8. Benzoesäureäthylester + 11 Proz. abs. Alkohol. — 9. Ameisensäureisobutylester. — 10. Azeton. — 11. Methylalkohol. — 12. Cyclohexanon + 5,8 Proz. abs. Alkohol.

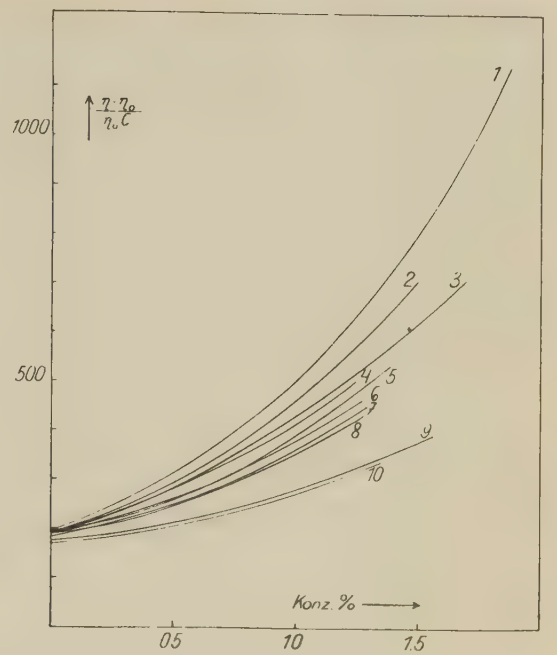

Fig. 6
Die Variation der spez. Viskosität der Lösungen von Azetylzellulose mit der Konzentration. Lösungsmittel: 1. Nitromethan. — 2. Cyclohexanon. — 3. Gesättigte wässerige Lösung von $Mg(ClO_4)_2$. — 4. Essigsäure. — 5. Diazetonalkohol. — 6. Dioxan. — 7. Ameisensäureäthylester + 2 Proz. abs. Alkohol. — 8. Azeton. — 9. Pyridin. — 10. Tetrachloräthan + 13,35 Proz. abs. Alkohol.

Die Figuren 5, 6 und 7 geben die beobachteten Resultate wieder. Es sei R_0 der Wert des Verhältnisses $R_{\lim c\to 0} = \frac{\eta-\eta_0}{\eta_0 c}$. Man sieht, daß für einen gegebenen Körper die Werte R bei gleicher Konzentration von Lösungsmitteln sehr abhängig sind. Die Grenzwerte R_0 dagegen schwanken nur $\pm$ 8 Proz. um einen Mittelwert. Mit anderen Worten: die spezifische Viskosität eines Hochpolymeren ist bei höheren Konzentrationen in hohem Grade vom Lösungsmittel abhängig, bei lim $c\to 0$ dagegen sehr wenig. Die Erscheinung erinnert an die Unabhängigkeit des osmotischen Druckes vom Lösungsmittel bei lim $c \to 0$. Der Mittelwert von R_0 stellt demnach eine sehr charakteristische Konstante des Kolloids dar.

Der Versuch, diese Tatsache theoretisch auszuwerten, stößt auf den Mangel einer exakten mathematischen Theorie der Viskosität. Die Abhandlungen von Jeffery[7]), W. Kuhn[8]) und

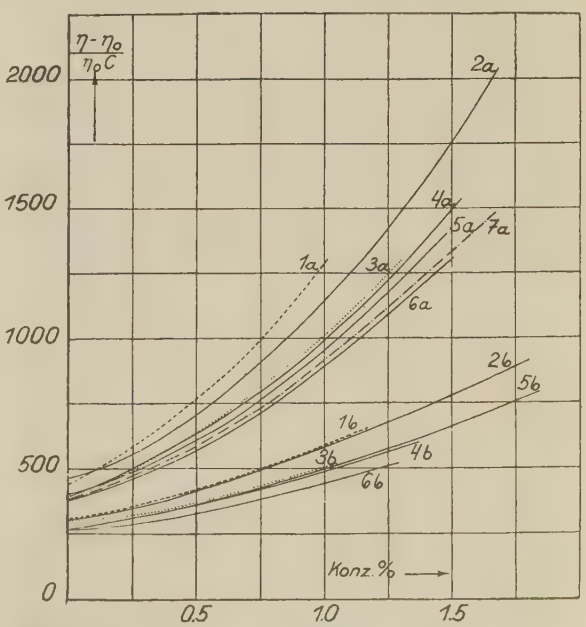

Fig. 7. Die Variation der spez. Viskosität der Lösungen von Polystyrolen mit der Konzentration. Dieselben Angaben wie in Fig. 3 und 4.

[7]) Jeffery, Proc. Roy. Soc. **102**, 161 (1923).
[8]) W. Kuhn, Z. physik. Chem. **161**, 1 (1932).

Eisenschitz[9]) sind nur Ansätze und führen zu nicht übereinstimmenden Resultaten. Ein Ergebnis ist ihnen aber gemeinsam, und zwar: falls die Mizellen in der Lösung quellen, wobei sie ihre Form beibehalten, so muß die Viskosität größer sein im Vergleich zu der Viksosität der Lösung, die ungequollene Teilchen enthält.

Die Feststellung, daß die Größe R_0 beinahe vom Lösungsmittel unabhängig ist (höchstens $\pm$ 8 Proz. Schwankungen um den Mittelwert) besagt, daß das Volumen der Teilchen in allen Lösungsmitteln bei großer Verdünnung praktisch dasselbe ist und daß die bei diesen organischen Kolloiden früher angenommene anomal große Quellung der Teilchen nicht existiert. Denn sonst müßte man annehmen, daß die bei der Quellung gebundene Flüssigkeitsmenge immer dasselbe Volumen beträgt, eine Annahme, die in Anbetracht der verschiedenen chemischen Natur und Größe der Moleküle des Lösungsmittels äußerst unwahrscheinlich ist. Es ist bekannt, daß z. B. der Kautschuk in verschiedenen Flüssigkeiten in ungleichem Maße quillt[10]). Das Fehlen der extraordinären Quellung besagt noch nicht, daß es keine Solvatation der von mir untersuchten Hochpolymeren gibt. Diese Solvatation ist aber nur auf das Vorhandensein einer monomolekularen Schicht des Lösungsmittels um die gelösten Moleküle beschränkt. Zu dieser Behauptung berechtigen die von mir ausgeführten Messungen des Volumens dieser Moleküle in Lösung (eine Arbeit, die demnächst im J. Chim. physique erscheint).

Um die große Viskosität der Lösungen der Hochpolymeren zu erklären, hat Staudinger die Hypothese des Wirkungsbereiches der fadenförmigen Moleküle eingeführt. Die Untersuchungen von Staudinger und seiner Schule, ferner die Arbeiten von Eirich, Margaretha und M. Bunzl[11]) an künstlichen Modellen scheinen für diese Hypothese zu sprechen.

Um die Auswertung der Molekulargewichte auf Grund der Viskosität ausführen zu können, wie es Staudinger vorschlägt, muß man sicher sein, daß das untersuchte Produkt der Hypothese des Wirkungsbereiches folgt, d. h. man muß das durch die Viskositätsmessungen ermittelte Mol.-Gew. mit dem osmotisch bestimmten vergleichen. Ist man aber gezwungen, die osmotischen Messungen auszuführen, so werden danach die viskosimetrischen überflüssig. Daß man ohne weiteres die viskosimetrischen Resultate nicht auswerten kann, ersieht man aus dem Vergleich der Figuren 7, 3 und 4, die die Molekulargewichte und die spez. Viskositäten von zwei Fraktionen des Polystyrols darstellen. Diese zwei Produkte haben beim gleichen Mol.-Gew. ganz verschiedene spez. Viskositäten. Dieses Resultat ist übrigens in voller Übereinstimmung mit den letzten Ergebnissen von Staudinger, der seinerseits verschiedene Viskositäten bei Polystyrolen von gleichem Mol.-Gew. beobachtet hat[12]).

Demnach ist die Methode des osmotischen Druckes bei $\lim c \to 0$ heute die einzige theoretisch (thermodynamisch) begründete und experimentell einwandfreie Methode zur Bestimmung des Mol.-Gew. der organischen Kolloide.

Sie hat bloß den folgenden Nachteil: um richtige Resultate zu erhalten, muß man bis zu den größtmöglichen Verdünnungen herab (0,05 bis 0,1 Proz.) die Messungen ausführen. Die Vorsichtsmaßnahmen werden dadurch sehr zahlreich und die Bestimmungen mühselig. Außerdem ist diese Methode verglichen mit den anderen Methoden langwierig.

Es ist interessant zu bemerken, daß der Einfluß des Lösungsmittels bei Polystyrolen sowohl auf den osmotischen Druck als auch auf die Viskosität in derselben Richtung erfolgt; die Reihenfolge der Lösungsmittel bleibt in den beiden Fällen dieselbe: am größten ist der Einfluß beim Chloroform, am kleinsten bei Dioxan. Die Reihenfolge ist bei Nitrozellulose und Azetylzellulose allerdings nicht aufrecht zu erhalten. Die Polystyrole, als elektrisch absolut ungeladene Kolloide, können aber einfacheren Gesetzmäßigkeiten folgen als Azetylzellulose und Nitrozellulose, die elektrisch geladen sind[13]).

Zusammenfassung.

Es wurden durch fraktionierte Fällung gereinigte Nitrozellulose, Azetylzellulose und Polystyrole auf ihr osmotisches und viskosimetrisches Verhalten untersucht. Dabei verwendete man für jeden Körper eine sehr große Anzahl verschiedener Lösungsmittel, die sich möglichst durch ihre physikalischen Eigenschaften und chemische Konstitution voneinander unterschieden. Außerdem wurden die osmotischen Messungen bis zu extremen Verdünnungen ausgeführt, um eine Extrapolation bis $\lim c \to 0$ zu ermöglichen.

Aus den Resultaten der Messungen ergibt sich folgendes:

[9]) Eisenschitz, Z. physik. Chem. **158**, 78 (1931).
[10]) Flusin, Ann. Chim. physique **13**, 480 (1908).
[11]) Eirich, Margaretha und M. Bunzl, Kolloid-Z. **75**, 20 (1936).
[12]) Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).
[13]) C. R. Acad. Sci. **204**, 861 (1937).

1. Für einige Kolloide (Nitrozellulose, Polystyrole) in gewissen Lösungsmitteln stellt der Verlauf der $p/c \sim c$-Kurven keine Gerade dar, so daß eine Extrapolation des Mol.-Gew. für $\lim c \to 0$ nur bei Messungen mindestens bis Konz. 0,1 Proz. herab gerechtfertigt ist.

2. Die Grenzwerte p/c für $\lim c \to 0$ sind für den gegebenen Körper für alle Lösungsmittel identisch; das so berechnete Mol.-Gew. stellt den wahren Wert des Mol.-Gew., das vom Lösungsmittel unabhängig ist, dar.

3. Der Dispersionsgrad der kolloiden Teilchen in allen Lösungsmitteln ist in großer Verdünnung derselbe. Das kolloide Teilchen ist deswegen in verdünnter Lösung ein Makromolekül und keine assoziierte Mizelle.

4. Die Grenzwerte der spezifischen Viskosität $R_0 = R_{\lim c \to 0} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ weichen um höchstens ± 8 Proz. vom Mittelwert ab. Eine abnorm große Solvatation der kolloiden Teilchen, die zur Erklärung der hohen Viskosität der Hochpolymeren herangezogen wurde, existiert infolgedessen nicht.

5. Die viskosimetrische Bestimmung der Mol.-Gew., wie sie Staudinger ausgeführt hat, ist ohne weiteres nicht zulässig; verschiedene Fraktionen ein und desselben Körpers geben verschiedene Viskositäten, obwohl ihr Mol.-Gew. dasselbe ist.

6. Die Methode des osmotischen Druckes ist die einzige einwandfreie Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte der Hochpolymeren.

* * *

Herrn Prof. Dr. Jacques Duclaux danke ich aufrichtig für das stets entgegengebrachte fördernde Interesse.

Über die osmotische Methode zur Bestimmung von Teilchengewichten kolloider Lösungen.

(Bemerkungen zu voranstehender Arbeit von A. Dobry, Über das Molekulargewicht und die Viskosität der Hochpolymeren.)

Von Wolfgang Ostwald.

1. Voranstehende Zusammenfassung der sehr schönen, umfangreichen und genauen osmotischen Messungen einer Mitarbeiterin von Jacques Duclaux ist auf besonderen Wunsch des Herausgebers für die Kolloid-Zeitschrift verfaßt worden. Bekanntlich gehört J. Duclaux zu den ersten Forschern, die genauere und vor allen Dingen über ein großes Konzentrationsgebiet sich erstreckende Messungen des osmotischen Druckes besonders auch von Organosolen ausgeführt haben, und sein Laboratorium verfügt über besondere Erfahrung und Tradition auf diesem Gebiete. In diesem Sinne sind auch die experimentellen Resultate voranstehend referierter Arbeiten einzuschätzen.

Etwas anders verhält es sich mit einigen theoretischen Schlüssen, die nicht nur in voranstehender, sondern auch in früheren Arbeiten von A. Dobry wie von J. Duclaux gezogen wurden. Dies gilt insbesondere für die mehrfach in diesen Arbeiten zu findende Angabe, daß für den anomal schnellen Anstieg des experimentellen osmotischen Druckes mit der Konzentration „jegliche theoretisch einwandfreie Erklärung fehle". Dies erscheint, liebenswürdig ausgedrückt, als eine reichlich pessimistische Darstellung der Sachlage.

Schon die auch von A. Dobry herangezogene Thermodynamik lehrt seit J. van Laar, G. N. Lewis u. a., daß p nicht proportional c, sondern proportional $\ln c$, also keineswegs linear mit c verlaufen soll, wie die ursprüngliche van't Hoff'sche Gleichung es als erste Annäherung voraussagte. Inzwischen ist aber vom Verfasser zunächst auf rein induktivem Wege gefunden, von W. Haller auf mehrfachem, in allerletzter Zeit auf einem besonders einfachen und einwandfreien, rein thermodynamischem Wege[1]) eine Gleichung abgeleitet worden, die mit großer Genauigkeit den experimentellen Resultaten entspricht. Es ist

$$p = \frac{RT}{v_0}\left(\frac{n_1}{n_0}\right)\left[1 + \left(\frac{\beta}{RT} - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{n_1}{n_0}\right) + \left(\frac{2\gamma}{RT} + \frac{1}{3}\right)\left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2 + \ldots\right],$$

worin v_0 das Molekularvolum des Lösungsmittels, n_1 und n_0 die Anzahl Moleküle von Gelöstem und Lösungsmittel darstellen und β und γ Konstanten sind. Der osmotische Druck ist also nach dieser Reihenentwicklung nur in allererster Annäherung pro-

[1]) W. Haller, Kolloid-Z. **78**, 341 (1937).

portional n_1/n_0 $(= c)$, allgemein vielmehr gleich dem van't Hoff'schen Druck und weiteren Gliedern, die höhere Potenzen der Konzentration enthalten. Die nächst beste Annäherung wäre also

$$p = \frac{RT}{v_0}\left(\frac{n_1}{n_0}\right) + k\left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2.$$

Diese Gleichung, zunächst mit einem unbestimmten Exponenten, der meist ~ 2 war, wurde induktiv bereits im Jahre 1919 vom Verf. gefunden[2]). Wie außerordentlich genau sie die experimentellen Daten darzustellen vermag, sei gerade an der klassischen Versuchsreihe von J. Duclaux[3]) selbst über Nitrozellulose in Azeton gezeigt[4]).

Nitrozellulose in Azeton (J. Duclaux). 20°.

C g/100 ccm Azeton	P cm H_2O, beob.	P berechnet
0,116	0,62	0,74
0,366	2,56	2,67
0,838	8,0	7,5
1,90	25,4	24,0
4,75	105	107
7,02	210	215
11,4	502	523
15,5	963	934

$k = 3{,}5$; $n = 2{,}00$; $\lim\left[\frac{RT}{M}\right]_{c=0} = 0{,}0058$; $M = 41400$.

Man beachte, daß das Konzentrationsgebiet zwischen 1 und 150, das Druckgebiet zwischen 1 und 1540 variiert. Es sind nicht viele weder empirisch noch thermodynamisch abgeleitete Gleichungen bekannt, die eine physikalisch-chemische Größe über derartig große experimentelle Gebiete mit ähnlicher Genauigkeit darzustellen gestatten. Umgekehrt ist die gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie natürlich auch ein Zeichen für die besondere Genauigkeit der Duclaux'schen Messungen.

Die neue Haller'sche Formel sieht aber auch für Fälle, in denen der Exponent nicht wie beim Duclaux'schen Beispiel genau 2,00, sondern größer gefunden wurde, ohne weiteres eine Berechnung voraus durch Berücksichtigung der höheren Potenzen. Desgleichen haben das quadratische sowie die höheren Glieder durchaus einen „physikalischen Sinn", was einer Bemerkung von E. Hückel[5]) gegenüber hervorgehoben sei. Sie bringen ableitungsgemäß die Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zum Ausdruck, also das, was man mit dem freilich vielfältig gebrauchten Begriff der „Solvatation" zu bezeichnen pflegt.

Die Ansicht von A. Dobry, daß für die besondere Konzentrationsfunktion lyophiler Sole „jegliche theoretisch einwandfreie Erklärung fehlt" ist also sicherlich nicht berechtigt.

2. Die Gültigkeit dieser Gleichung ist nun keineswegs nur eine formale Angelegenheit, sondern hat auch für die Bestimmung der Teilchengewichte nach der Limes-Methode ihre sehr praktische Bedeutung. Gilt die Gleichung, so braucht man nämlich zur Bestimmung von $\lim c/p$ nicht experimentell in das Gebiet allerkleinster Konzentrationen zu gehen, in dem nach A. Dobry selbst die Messungen äußerst mühsam und schwierig sind. Wie loc. cit. 1929 ausführlich vom Verf. und W. Haller gezeigt und wie die schon früher publizierte Fig. 1 (Nitrozellulose in

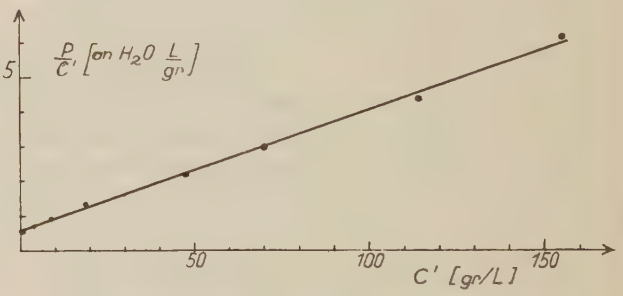

Fig. 1. Nitrozellulose in Azeton nach Messungen von Duclaux.

Azeton nach Duclaux) nochmals demonstrieren soll, gibt es zunächst zahlreiche Fälle, in denen die Funktion p/c, c tatsächlich linear ist, bei denen also schon das quadratische Glied in der Gleichung

$$p = \frac{RT}{M}(c + k \cdot c^2 \ldots .)$$

die Experimente genau darstellt. Auch unter den neuen Kurven von A. Dobry gibt es solche Gerade (siehe Fig. 1 und 2). In anderen Fällen mit gekrümmten Kurven von p/c, c wäre aber erst noch festzustellen, ob nicht die Berücksichtigung der höheren Glieder der Haller'schen Gleichung auch diese Fälle rechnerisch darzustellen vermag. Dies ist z. B. für die Polystyrol-

[2]) Wo. Ostwald und K. Mündler, Kolloid-Z. **24**, 7 (1919).

[3]) J. Duclaux, C. R. Acad. Sci. **152**, 1580 (1911).

[4]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929); W. Haller, ibid. **49**, 74 (1929); Z. physik. Chem, Abt. A **159**, 375 (1932).

[5]) E. Hückel, Z. Elektrochem. **42**, 753 (1936). Weitere Einwände gegenüber den Ausführungen E. Hückel's, dem offenkundig das experimentelle Tatsachenmaterial über den osmotischen Druck typischer Sole, über den Quellungsdruck usw. bei der Abfassung seiner Arbeit nicht zur Verfügung gestanden hat, vgl. W. Haller, loc. cit. (1937), ferner C. Fredenhagen, K. H. Meyer usw. in Z. Elektrochem. **43** (1937).

Kurven (Fig. 3 und 4 bei Dobry) sehr wahrscheinlich. Für eine Abschätzung des mittleren Teilchengewichtes der fast stets polydispers auftretenden lyophilen Kolloide besagt aber die Feststellung zunächst der rechnerischen Gültigkeit der Solvatationsgleichung, daß man schon über das Gebiet der leicht zugänglichen großen Konzentrationen hinweg genügend genau auf den Limeswert und damit auf das Teilchengewicht extrapolieren kann. Zudem erscheint es naheliegend, daß stärkere Abweichungen von der thermodynamisch geforderten Kurvenform auf zusätzliche chemische und kolloidchemische Wirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zurückzuführen sind. So zeigt Nitrozellulose in relativ „indifferenten" Lösungsmitteln wie Methylalkohol oder Essigsäure normale $c/p, c$-Kurven, in bestimmten Gemischen von Äthylestern der Benzoesäure und Salizylsäure + Alkohol, ferner in Azetophenon + Methylalkohol aber anomale Kurven (Dobry, Fig. 1). Hier kann man aber an vorzugsweise Aufnahme einer der beiden Mischungsbestandteile durch die Mizellen denken, was ebenfalls zu einer Abweichung von der thermodynamischen Kurvenform führen würde. Die Gültigkeit der Solvatationsgleichung ist heute schon an einem so umfangreichen Versuchsmaterial erwiesen, ihre innere Bedeutung durch die Haller'sche Ableitung so gekräftigt, daß es berechtigt ist, bei Abweichungen nach Gründen zu suchen, die außerhalb der Faktoren liegen, die bei der normalen Osmose in Frage kommen.

3. Mit um so lebhafterer Zustimmung und nur mit einem ganz speziellen Vorbehalt möchte der Verfasser dem von A. Dobry gesperrt gedruckten Satze zustimmen: „Demnach ist die Methode des osmotischen Druckes bei $\lim c \to 0$ heute die einzige theoretisch (thermodynamisch) begründete und experimentell einwandfreie Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes der organischen Kolloide." Die Zustimmung des Verfassers ist begreiflicherweise um so freudiger, als er derjenige gewesen ist, welcher diese Limes-Methode zum ersten Male 1929 (loc. cit.) vorgeschlagen und an allem Zahlenmaterial, das damals zur Verfügung stand, ausprobiert hat. Auch noch früher[6]) ist vom Verf. schon auf die osmotische Methode als auf diejenige hingewiesen worden, die angesichts der enorm kleinen molaren Konzentrationen der meisten Sole die größte Genauigkeit zur Teilchengrößenbestimmung verspricht.

Da nicht nur von A. Dobry, sondern auch von anderen, auch deutschen Fachgenossen anscheinend vergessen worden ist, daß die Limes-Methode vom Verfasser zur Bestimmung der Teilchengewichte kolloider Systeme aus osmotischen Messungen eingeführt wurde, sei hieran erinnert.

Der erwähnte Vorbehalt bezieht sich darauf, daß A. Dobry versäumt hat, die Svedberg'sche Methode der ultrazentrifugalen Molekulargewichtsbestimmung zu erwähnen, die nicht nur thermodynamisch genau so gut begründet ist wie die osmotische, sondern die Dank der virtuosen Experimentierkunst ihres Schöpfers zu einer Methode von erstaunlicher Fruchtbarkeit ausgebildet wurde. Die osmometrische Methode ist also keinesfalls „die einzige" thermodynamisch sichere Methode. Freilich steht der allgemeinen Anwendung der Ultrazentrifuge bekanntlich die Kostbarkeit der Apparatur entgegen.

4. A. Dobry lehnt schließlich die Staudinger'sche viskosimetrische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung ab, auf Grund insbesondere der auch von ihr wieder gefundenen Tatsache, daß Fälle vorkommen, bei denen Lösungen mit osmotisch gleichem Molekulargewicht ganz verschiedene Viskositäten zeigen. Es steht außer Frage, daß man bei derartigen Differenzen den osmotisch ermittelten Werten den Vorzug geben wird. Desgleichen wird man bei den erheblichen Diskrepanzen zwischen viskosimetrischen und zentrifugalen Molekulargewichten, wie sie z. B. (etwa im Verhältnis 2 : 1), von Staudinger's Mitarbeiter R. Signer gefunden wurden (vgl. u. a. Kolloid-Z. **70**, 24, 1935; Trans. Faraday Soc. **32**, 296, 1936), den ultrazentrifugalen Resultaten größeres Vertrauen schenken. Es sind in letzter Zeit aber auch noch andere rein experimentelle Erscheinungen bekannt geworden, die ebenfalls die Unsicherheit der Staudinger'schen Viskosimetrie, so weit sie eine quantitative Methode zur Molekulargewichtsbestimmung darstellen soll, beleuchten. Es ist, wie z. B. J. Eggert in der letzten Auflage seines bekannten Lehrbuches hervorhebt, eine Vorbedingung für diese Methode, daß die erhaltenen Molekulargewichte sich als unabhängig nicht nur von der Art des Lösungsmittels, sondern insbesondere auch von der Temperatur erweisen. Experimentell muß sich also die multiplikative Staudinger'sche Konstante K_m als unabhängig vom Lösungsmittel wie von der Temperatur ergeben. Daß auch die letztere Unabhängigkeit nicht besteht, wird sehr schön in einer neueren umfangreichen, sehr sorgfältigen Arbeit von A. von Ekenstamm[7]) aus dem Staudinger-

[6]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **23**, 68 (1918).

[7]) A. von Ekenstamm, Über die Zelluloselösungen in Mineralsäuren (Lund 1936).

schen Institut selbst gezeigt. A. von Ekenstamm findet, ganz offenbar zu seinem Bedauern, daß die K_m-Konstante bei Zelluloselösungen statt einer Stoffkonstanten für das Zellulosemolekül eine Variable ist, die je nach der Art des Zellulosederivats, dem Lösungsmittel und vor allem je nach der Temperatur zwischen **5,1** · 10^{-4} (Staudinger und Eilers 1935, desgleichen Staudinger 1937) und **16,5** · 10^{-4} (Ekenstamm, loc. cit., S. 289, bei 0°) schwankt. Auch die mit dieser Konstanten berechneten Molekulargewichte würden also im Verhältnis 1 : 3 schwanken*). Hierbei ist die ebenfalls grundlegende Frage noch gar nicht berührt, ob auch in allen diesen Fällen verschiedener K_m-Werte die Linearitätsbeziehung zwischen η_{spez} und Kettenlänge gilt, die ja ebenfalls eine Voraussetzung für die Berechnung des M.G. ist. In bezug auf die bekannte Grundvorstellung Staudinger's der starren Molekülstäbchen, der theoretischen Grundlage dieser Linearitätsbeziehung, bemerkte kürzlich W. Kuhn (in Sperrdruck), daß sie „mit sämtlichen beobachteten Gesetzmäßigkeiten in Widerspruch steht" (Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren, Berlin 1937, S. 190). Gewiß kann man solche Komplikationen infolge von Variationen der Temperatur und des Lösungsmittels hinterher deuten durch ad hoc gemachte Annahmen von seitlichen Verzweigungen, Additionsverbindungen, Vernetzungen usw. Dann entsteht aber die Frage, bei welcher Art von Derivaten, bei welchen Lösungsmitteln und bei welchen Temperaturen eigentlich der „reine Fall" des „Gesetzes" vorliegt, praktisch gesprochen, was eigentlich die Normalbedingungen für die Ausführung viskosimetrischer Molekulargewichtsbestimmungen sind. Solange wir hierüber noch nicht Bescheid wissen, ist es offenbar nicht möglich, die viskosimetrische Methode als eine allgemeine und quantitative Methode zur Molekulargewichtsbestimmung beliebiger Lösungen von Hochmolekularen zu benutzen.

Daß Viskosität und Teilchengröße in Lösung symbat verlaufen bis zu einem Optimum der Teilchengröße[8]) ist gewiß richtig und auch lange vor Staudinger's Arbeiten bekannt gewesen. Daß innerhalb der allgemeinen Maximumkurve dieser Funktion lineare Stücke auftreten, ist ebenfalls unbestreitbar[9]). Innerhalb dieser nach oben wie nach unten begrenzten Ausschnitte der allgemeinen Funktion erscheint das Molekulargewicht proportional der spezifischen Viskosität, wie die schon früher veröffentlichte Fig. 2 nochmals in Erinnerung rufen soll[10]). Aber je nach dem Lösungsmittel, der Temperatur usw. haben diese linearen Bruchstücke verschiedene Neigung zur Abszisse und ergeben damit verschiedene K_m-

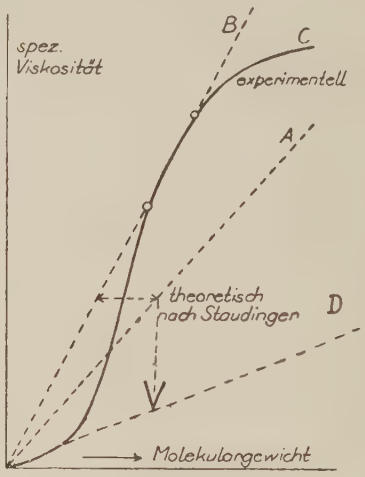

Fig. 2
Fig. 5 aus Kolloid-Z. **70**, 373 (1935) (Ostwald-Riedel).

Werte und Molekulargewichte. Beschränkt man sich auf relative Schätzungen bei konstantem Lösungsmittel und konstanter Temperatur, so wird man, falls man sicher ist, sich in einem solchen linearen Bereich zu bewegen, relative Polymerisationsgrade schätzen können. Das ist aber etwas ganz anderes als ein „Viskositätsgesetz" oder als die behauptete allgemeine quantitative Bestimmungsmöglichkeit absoluter Molekulargewichte mit Hilfe der Viskosimetrie.

In der ablehnenden Beurteilung der viskosimetrischen Methode zur Molekulargewichtsbestimmung im quantitativen Sinne schließt

*) Anmerkung b. d. Korr.: In einer eben erschienenen Arbeit (Z. physik. Chem. A. **179**, 345, 1937) gibt G. V. Schulz aus Staudinger's Institut eine Variation von K_m für Polystyrol „je nach den Polymerisationsbedingungen" an zwischen den Werten **0,42** und **1,22** × 10^{-4}. In einer früheren Arbeit (Kolloid-Z. **51**, 68, 1930) findet aber H. Staudinger selbst für Polystyrol einen K_m-Wert von $0.25 \times 10^{-3} = 2{,}5 \times 10^{-4}$, so daß die Unsicherheit auch in diesem Falle außerordentlich groß ist.

[8]) Vgl. Wo. Ostwald und R. Riedel, Kolloid-Z. **70**, 73 (1935); daselbst weitere Einwände gegen die viskosimetrische Methode.

[9]) Vgl. K. H. Meyer und A. v. d. Wyk, Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).

[10]) Natürlich kann man auch noch eine Gerade durch das Mittelstück der Kurve in Fig. 2 legen, die aber dann die Abszisse schneiden würde, wie dies K. H. Meyer und A. v. d. Wyk (loc. cit.) bei Paraffinen tatsächlich beobachtet haben.

sich der Verfasser also A. Dobry wiederum an. Auch ist es nicht das erste Mal, daß der Verfasser ernstliche Bedenken zu diesem Punkte geäußert hat; vgl. z. B. Wo. Ostwald und Riedel, loc. cit. (1935).

Zusammenfassung.

1. Gegenüber der Auffassung von A. Dobry, daß die anomale Konzentrationsfunktion des osmotischen Druckes lyophiler Sole jeglicher einwandfreien Erklärung entbehre, wird auf die 1919 vom Verf. gefundene, von W. Haller mehrfach, letzthin erneut thermodynamisch abgeleitete „allgemeinere Solvatationsgleichung" hingewiesen, die sowohl theoretisch als auch experimentell ausgezeichnet begründet ist.

2. Eine vorherige Feststellung der Gültigkeit der Solvatationsgleichung im Gebiete größerer Konzentrationen ermöglicht auch eine Schätzung des Teilchengewichtes außerhalb des experimentell schwierigen Gebietes kleinster Konzentrationen.

3. Die neuerdings vielfach benutzte Limes-Methode zur Bestimmung der Teilchengewichte kolloider Lösungen aus direkten osmotischen Messungen ist vom Verf. 1929 eingeführt und von ihm und W. Haller ausgearbeitet worden.

4. Der Ablehnung der viskosimetrischen Methode Staudinger's zur quantitativen Bestimmung absoluter Molekulargewichte wird beigestimmt unter Anführung weiterer Argumente für diese Ablehnung.

Untersuchung der Molekülverbindungen der Zellulose durch Bestimmung des scheinbaren spezifischen Volumens und röntgenographische Ermittelung des kristallographischen Elementarkörpers der gequollenen Zellulose.

Von I. Sakurada und S. Okamura. (Eingegangen am 15. August 1937.)
(Aus dem Technisch-chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Kioto.)

Obwohl zahlreiche Molekülverbindungen zwischen Zellulose und Basen oder Säuren chemisch-analytisch sowie röntgenographisch untersucht worden sind[1]), sind bisher leider solche Daten nicht mit vollem Erfolg ausgenutzt worden. Bei der chemisch-analytischen Ermittelung der Zusammensetzung der Molekülverbindungen liegt eine Schwierigkeit darin, daß nicht nur Base bzw. Säure, sondern auch Wasser mit aufgenommen werden. Das röntgenographisch ermittelte Volumen des Elementarkörpers der Molekülverbindung und die Zahl der darin enthaltenen Glukosereste sagt nichts über die Zusammensetzung aus, weil das Gewicht des Elementarkörpers unbekannt ist[2]).

Es soll in der vorliegenden Abhandlung gezeigt werden, daß man in bezug auf die Zusammensetzung der Molekülverbindungen etwas weiter kommen kann, wenn man außer den bisherigen gewöhnlichen chemisch-analytischen und röntgenographischen Untersuchungen noch Bestimmungen des scheinbaren spezifischen Gewichtes der gequollenen Zellulose, d. h. im Zustand der Molekülverbindung durchführt.

Es wurden folgende 7 Systeme untersucht: Wasserzellulose, Na-Cell I, Na-Cell II, Na-Cell IV, Hydrazinzellulose I, Perchlorsäurezellulose, Knechtverbindung (Salpetersäurezellulose).

Theoretischer Teil.

Nimmt man an, daß beim Zusammenbringen von g_S g quellbarer Substanz, z. B. Zellulose und g_M g Quellungsmittel g'_M g Quellungsmittel gebunden werden und das Gesamtvolumen v ccm beträgt, so ergibt sich folgende Beziehung.

$$(g_S + g'_M)\, v_K + (g_M - g'_M)\, v_M = v, \qquad (1)$$

wobei v_M und v_K das wahre spezifische Volumen des Quellungsmittels bzw. der Komplexverbindung zwischen dem Quellungsmittel und der Zellulose bedeuten. Das scheinbare spezifische Volumen v_S der Zellulose wird folgenderweise definiert und läßt sich leicht experimentell finden,

$$g_S \cdot v_S + g_M \cdot v_M = v. \qquad (2)$$

Wenn beim Zusammenbringen der Substanz und Flüssigkeit keine Volumkontraktion stattfindet, dann ist

$$g_S \cdot v_T + g_M \cdot v'_M = v_{add.} \qquad (3)$$

Hier bedeuten v_T das wahre spezifische Volumen der trockenen Zellulose und $v_{add.}$ das unter An-

[1]) Die Literatur wird später an den entsprechenden Stellen angegeben werden.

[2]) Vgl. dazu W. Kumichel und C. Trogus, Cellulosechem. **17**, 97 (1936).

nahme der Volumenadditivität errechnete Volumen.

Aus Gleichungen (1) und (2) ergibt sich

$$v_S = \left(1 + \frac{g'_M}{g_S}\right) v_K - \frac{g'_M}{g_S} v_M$$

oder

$$v_S = (1 + a)\, v_K - a v_M, \qquad (4)$$

a bedeutet pro 1 g Substanz gebundene Flüssigkeitsmenge in g. Es bedeutet daher $(1 + a)\, v_K$ das wahre Volumen, das 1 g trockene Zellulose in gequollenem Zustand unter Bildung der Molekülverbindung annimmt. Weil in günstigen Fällen dieses Volumen röntgenographisch zu ermitteln ist, läßt sich a durch Gleichung (4) wie folgt berechnen.

$$\frac{V \cdot N_L}{M \cdot n} = (1 + a)\, v_K \qquad (5)$$

$$a = \left(\frac{V \cdot N_L}{M \cdot n} - v_S\right) \Big/ v_M. \qquad (6)$$

Hierin bedeuten V das röntgenographisch ermittelte Volumen des Elementarkörpers[3]), n die Zahl des im Elementarkörper enthaltenen Grundmoleküls, N_L die Loschmidt'sche Zahl und M das Molekulargewicht des Grundmoleküls.

Verwendet man bei der Quellung keine reine Flüssigkeit, sondern eine Lösung, dann muß als das spezifische Volumen des Quellungsmittels nicht das der Ausgangslösung, sondern das der Gleichgewichtslösung benutzt werden. a bedeutet dann die pro 1 g trockene Substanz aufgenommene Menge Lösung, d. h. Lösungsmittel + gelöste Substanz. Das Mengenverhältnis der aufgenommenen gelösten Substanz zu dem aufgenommenen Lösungsmittel muß nach einer anderen Methode ermittelt werden. Es wird hierüber im experimentellen Teil näher berichtet werden.

Experimenteller Teil.

1. Wasserzellulose.

Wasserzellulose ist eine von uns entdeckte Zellulose, die im Gitter Wasser enthält[4]). Sie ist in Wasser stärker gequollen als Hydratzellulose und geht bei der Erhitzung in die Hydratzellulose über. Diese Veränderung ist irreversibel.

Wasserzellulose wurde aus Natronzellulose I, die mit 18 Vol.-Proz. Natronlauge bei 20° C hergestellt worden ist, durch Auswaschen mit Wasser bei 15° C hergestellt. Die so gewonnene Wasserzellulose, die etwa 5 g der wasserfreien Zellulose entspricht, wurde in das Pyknometer von etwa 50 ccm Inhalt eingefüllt, und es wurde auf übliche Weise durch Gleichung (2) das scheinbare spezifische Volumen v_S der Zellulose in dem in Wasser durchgequollenen Zustand bei $20 \pm 0{,}05$° C bestimmt. g_S wurde nachher durch Austrocknung bei 105° C genau bestimmt. Im Vergleich dazu wurde nach der Veränderung der Wasserzellulose in die Hydratzellulose die Bestimmung des scheinbaren spezifischen Volumens der Hydratzellulose in Wasser durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I.

Scheinbares spezifisches Gewicht (ϱ_S) und scheinbares spezifisches Volumen (v_S) von Zellulose in Wasser im Zustand von Wasserzellulose bzw. Hydratzellulose. 20° C.

Nr. der Versuche	Wasserzellulose		Hydratzellulose	
	ϱ_S	v_S	ϱ_S	v_S
1	1,6197	0,6174	1,6028	0,6239
2	1,6194	0,6175	1,6036	0,6236
3	1,6183	0,6179	1,6035	0,6236
4	1,6174	0,6183	1,6031	0,6238
5	1,6180	0,6180	1,6032	0,6238
Mittel	1,6188	0,6177	1,6033	0,6237

Das scheinbare spezifische Volumen der Zellulose ist bei Wasserzellulose bedeutend kleiner als bei Hydratzellulose. Diese Tatsache spricht deutlich dafür, daß bei Wasserzellulose durch physikochemische Bindung des Wassers eine Volumenkontraktion stattgefunden hat. Der Elementarkörper der Wasserzellulose wurde von uns früher ermittelt und beträgt für die bei 20° C hergestellten 790 Å^3. Die Zahl der Glukosereste in dem Elementarkörper beträgt 4, das Molekulargewicht des Glukoserestes 162 und $N_L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$. Durch Einsetzung dieser Werte in Gleichung (6) ergibt sich

$$a = 0{,}120,$$
d. h. 1,08 $H_2O/C_6H_{10}O_5$.

Es geht hieraus hervor, daß Wasserzellulose 1 Mol Wasser pro 1 Mol Glukosereste bindet.

Durch ähnliche Berechnung findet man, daß feuchte Hydratzellulose 0,31 Mol Wasser pro 1 Mol Glukosereste bindet.

[3]) Es ist wahr, daß man bei Zellulosederivaten den Elementarkörper schwer eindeutig bestimmen kann. Trotzdem variiert das Volumen sehr wenig, je nach der Wahl des Elementarkörpers, wenn die Ermittelung einigermaßen vernünftig durchgeführt wird. Erinnert sei an das Beispiel der natürlichen Zellulose.

[4]) I. Sakurada und K. Hutino, Kolloid-Z. **77**, 346 (1936).

2. Scheinbares spezifisches Gewicht der Zellulose in Natronlauge von verschiedener Konzentration.

Obwohl zahlreiche chemisch-analytische[5]) und röntgenographische Untersuchungen[6]) über Alkalizellulose vorliegen, ist es noch nicht einmal klar, wie viel NaOH und H_2O Natronzellulose I bzw. II bindet. Um in dieser Frage noch etwas weiter zu gehen als bisher, wurde eine Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes der gereinigten Ramiefasern in Natronlaugen von verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Die Konzentration und das spezifische Gewicht der Natronlauge wurden vor und nach dem Einlegen der Zellulosefasern bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle II sowie in Fig. 1 zusammengefaßt. In der Tabelle ist ebenfalls die Volumenkontraktion beim Einlegen der Fasern in Lauge, d. h. $\frac{v_{add.} - v}{g_S}$ angegeben. Im Vergleich zu der spezifischen Gewichtskurve wurde die scheinbare Alkaliaufnahmekurve im Sinne von Vieweg, d. h. die Werte, die unter der Annahme, daß kein Wasser aufgenommen wird, berechnet worden ist, gezeichnet. Kurve 1 bezieht sich auf unsere eigenen Werte und Kurve 2 stammt von Schramek[7]).

In der Figur wurde die röntgenographisch ermittelte Bildung der Natronzellulosen angedeutet. Es geht hieraus deutlich hervor, daß zwischen dem scheinbaren spezifischen Gewicht der Zellulose und der Alkaliaufnahme bzw. der Bildung der Natronzellulose nahe Beziehungen vorhanden sind.

Zwischen 0 und 9 Proz. ist die Alkaliaufnahme gering und keine Bildung der Natronzellulose röntgenographisch nachweisbar; hier nimmt das scheinbare spezifische Gewicht auch sehr langsam zu. Zwischen 9 und 12 Proz. steigt die Alkaliaufnahme stark an, und die Bildung der Na-Cell I ist röntgenographisch wahrzunehmen; bei dieser Konzentration nimmt das scheinbare spezifische Gewicht auch stark zu. Zwischen 12 und 20 Proz. ist röntgenographisch

Tabelle II.

Scheinbares spezifisches Gewicht (ϱ_S), scheinbares spezif. Volumen (v_S) und scheinbare Alkaliaufnahme der Zellulose in Natronlauge von verschiedener Konzentration. Inhalt des Pyknometers A 49,9583 ccm, B 50,2621 ccm, C 31,6924 ccm. 20° C.

Nr. des Pyknometers	Konz. der Ausgangslösung in Gew.%	Konz. der Gleichgewichtslösung in Gew.%	Menge der Zellulose in g g_S	Scheinbares spez. Gewicht der Zellulose ϱ_S	Scheinbares spez. Volumen der Zellulose v_S	Volumen-Kontraktion auf 1 g Zellulose in ccm $(v_{add}-v)/g_S$	Scheinbare Alkaliaufnahme g NaOH/100 g Zell. Sakurada Okamura	Schramek
A	4,77	4,65	2,8046	1,6516	0,6055	—	2,4	2,5
A	7,44	7,32	3,0503	1,6666	0,6000	—	2,5	3,0
A	9,14	8,94	2,7777	1,6687	0,5993	—	4,0	4,5
A	10,61	10,25	2,8133	1,7560	0,5720	—	7,3	6,0
A	11,46	11,22	1,5517	1,8785	0,5323	0,0051	9,5	9,0
B	12,88	12,22	3,1264	1,8840	0,5308	0,0153	13,2	12,5
B	13,44	13,06	1,7802	1,8864	0,5301	0,0265	13,4	12,5
C	14,81	14,75	1,9152	1,9076	0,5242	0,0250	13,2	12,5
C	16,96	16,13	2,9219	1,9182	0,5213	0,0254	12,1	12,5
C	18,30	17,63	2,3135	1,9348	0,5168	0,0291	12,9	13,0
C	19,63	19,20	1,6166	1,9501	0,5128	0,0350	12,4	13,0
C	—	20,00	1,8850	1,9250	0,5195	—	—	—
C	21,90	21,16	2,6017	1,8851	0,5305	0,0200	13,5	13,5
C	23,57	22,93	2,4715	1,8953	0,5276	—	12,6	13,5
C	23,94	23,12	2,5905	1,8990	0,5266	0,0208	15,6	—
C	27,05	25,15	3,5085	1,9078	0,5242	0,0203	16,1	14,0
C	—	27,70	1,5114	1,9843	0,5040	—	—	—
C	30,39	29,70	1,8468	1,9908	0,5023	0,0290	16,6	19,5
C	—	30,50	1,9210	1,9995	0,5013	0,0373	—	—
C	—	34,95	1,3710	2,0455	0,4889	—	—	—

[5]) W. Vieweg, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3876 (1907); **41**, 3269 (1908); **57**, 1919 (1924); E. Heuser und R. Bartunek, Cellulosechem. **6**, 21 (1925); J. d'Ans und A. Jäger, Cellulosechem. **6**, 137 (1925); W. Schramek, C. Schubert und H. Velten, Cellulosechem. **12**, 126 (1931); O. Schwarzkopf, Z. Elektrochem. **38**, 353 (1932) usw.

[6]) I. R. Katz, Z. physik. Chem. **115**, 400 (1924); G. v. Susich und Wolff, Z. physik. Chem., Abt. B **8**, 221 (1930); K. Heß und C. Trogus, Z. physik. Chem. **11**, 381 (1931); W. Schramek, Kolloid-Beih. **40**, 87 (1934).

[7]) Schramek, loc. cit.

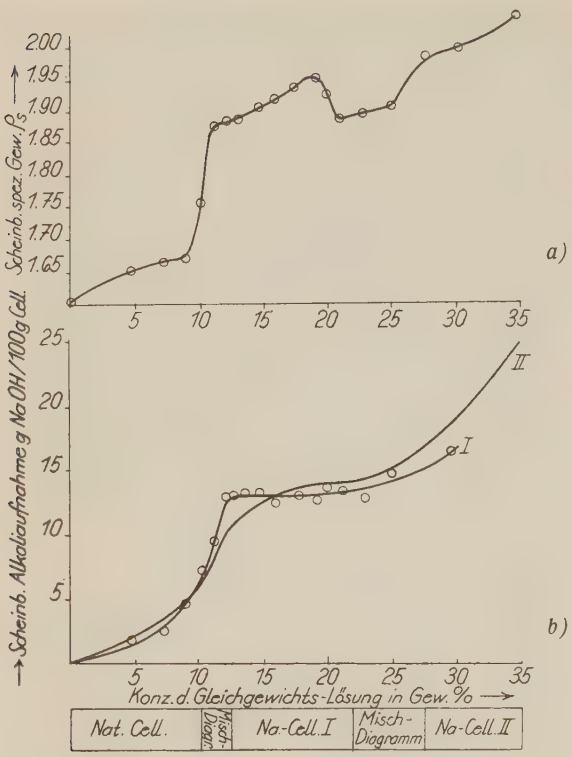

Fig. 1. Bildung der Na-Cell I und Na-Cell II in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration der Natronlauge. a) Scheinbares spezifisches Gewicht der Zellulose; b) Scheinbare Alkaliaufnahme der Zellulose, Kurve I nach unserer eigenen Untersuchung, Kurve II nach Schramek.

Na-Cell I allein zu beobachten, und die Alkaliaufnahme bleibt fast konstant; hier ist die Veränderung des scheinbaren spezifischen Gewichts auch sehr gering. Oberhalb 19~20 Proz. nimmt auffallenderweise das scheinbare spezifische Gewicht ab, erreicht bei etwa 21 Proz. ein Minimum, dann steigt es wieder an. Dieser ansteigende Ast entspricht dem röntgenographisch wahrzunehmenden Umwandlungsgebiet von Na-Cell I in Na-Cell II. Oberhalb 27—28 Proz. ist röntgenographisch nur das Vorhandensein von Na-Cell II zu erkennen, und das scheinbare spezifische Gewicht nimmt langsam zu. Bei dieser Konzentration wird die Alkaliaufnahme auch größer.

Es geht aus diesem Beispiel hervor, daß die Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichts ein gutes Hilfsmittel für die Untersuchung solcher Systeme darstellt. Obwohl es schwer ist eindeutig zu erklären, worauf die Bildung des Maximums und Minimums zurückzuführen ist, so läßt sie sich vorläufig unter der einfachsten Annahme so erklären, daß die Veränderung des scheinbaren spezifischen Gewichts, d. h. der Volumenkontraktion durch zweierlei Gründe, nämlich durch die Bindung des Wassers und die des Natriumhydroxyds verursacht wird[8]). In Abhängigkeit von der Konzentration der Natronlauge durchläuft die Bindung des Wassers bei etwa 12 Proz. ein Maximum, während die Bindung des Natriumhydroxyds immer zunimmt. In Fig. 2 sind die Kurven der experimentell ermittelten wahren Volumenkontraktion, so wie die der hypothetischen Volumenkontraktion durch Wasser- bzw. Natriumhydroxydbindung angegeben. Die erste Kurve ist eine Superposition der zwei letzten.

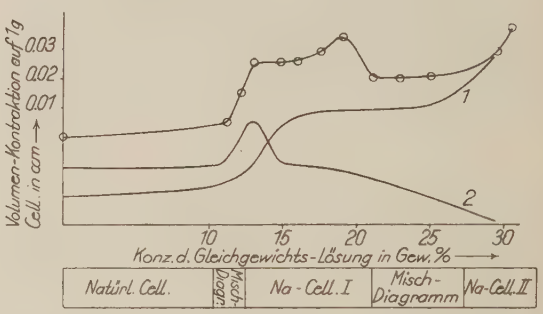

Fig. 2. Volumen-Kontraktion in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration der Natronlauge. Kurve 1 und 2 sind die hypothetischen Kurven für NaOH und Wasser.

3. Na-Zell I.

Um die Zusammensetzung der Na-Cell I eingehender zu untersuchen, wurde eine Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichts der Zellulose in Natronlauge von der Konzentration 13,52 Proz. genauer ausgeführt. Bei dieser Konzentration ist röntgenographisch nur Na-Cell I vorhanden, und das scheinbare spezifische Gewicht sowie die Alkaliaufnahme bleibt fast konstant.

Tabelle III.

Scheinbares spezifisches Gewicht (ϱ_S) und scheinbares spezifisches Volumen (v_S) von Zellulose in 13,5proz. Natronlauge. Zellulose bildet in dieser Natronlauge Na-Cell I. 20° C.

Nr. der Versuche	ϱ_S	v_S
1	1,8820	0,5314
2	1,8802	0,5319
3	1,8778	0,5325
4	1,8840	0,5308
5	1,8853	0,5304
Mittel	1,8825	0,5312

[8]) Vgl. dazu K. Heß, C. Trogus und O. Schwarzkopf, Z. physik. Chem., Abt. A **162**, 187 (1932).

Der Elementarkörper der Na-Cell I wurde von Schramek[9]) ermittelt:

$$V = a \cdot b \cdot c \sin\beta = 12{,}8 \cdot 10{,}3 \cdot 13{,}2 \cdot \sin 40^\circ = 1119\ \text{Å}^3,\ n = 4,\ M = 162.$$

Es ergibt sich hieraus durch Gleichung (6)

$a = 0{,}586$ g Lauge/g Zellulose,
d. h. 95 g Lauge/Mol C_6.

Die Zusammensetzung der gebundenen Natronlauge ist noch unbekannt. Diese läßt sich mit Hilfe der experimentell gefundenen Konzentrationsänderung der Natronlauge nach dem Einlegen der Fasern ermitteln. Für diesen Zweck wurde bei verschiedenem NaOH- und H_2O-Verhältnis die Natronlaugemenge, die pro Mol C_6 gebunden werden muß, um die gefundene Konzentrationsänderung herbeizuführen, berechnet. Die Rechnungsresultate wurden in Fig. 3 als Kurve eingetragen. Da nun der oben gefundene Wert der gebundenen Lauge 95 g/Mol C_6 beträgt, so geht aus der Figur deutlich hervor, daß die Zusammensetzung der gebundenen Lauge 3,65 Mol H_2O/Mol NaOH beträgt. Wieder unter Berücksichtigung, daß die Gesamtmenge der gebundenen Lauge 95 g/Mol C_6 ist, ergibt sich folgende Zusammensetzung für Na-Cell I:

$$0{,}90\ \text{Mol NaOH}\ 3{,}28\ \text{Mol}\ H_2O C_6H_{10}O_5.$$

Unter Berücksichtigung der Versuchsfehler besonders bei der Bestimmung des Konzentrationsunterschieds können wir schließlich der Na-Cell I folgende Zusammensetzung geben.

$$NaOH \cdot 3\ H_2O \cdot C_6H_{10}O_5.$$

Dies steht in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Folgerung von Hess-Trogus-Schwarzkopf[10]), die der Na-Cell I ein Äquivalenzverhältnis 1 Na : 1 C_6 und 4 bis 8 H_2O/1 C_6 zuschreiben. Wir können uns also der Annahme von Schramek[11]) bezüglich der Zusammensetzung der Na-Cell I als $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH \cdot 2\ H_2O$ nicht anschließen.

4. Na-Cell II.

Für Na-Cell II wurden die Zahlen der Tabelle II, und zwar die bei 30,39 Proz. benutzt. Der Elementarkörper der Na-Cell II wurde von Trogus und Hess[12]) bestimmt.

$$V = a \cdot b \cdot c = 9{,}9 \cdot 15{,}2 \cdot 17{,}3 = 2603\ \text{Å}^3,$$
$$n = 12,\ v_S = 0{,}5023,\ v_M = 0{,}7550.$$

Aus diesen Zahlen ergibt sich

$a = 0{,}402$ g Lauge/g Zellulose,
d. h. 65,1 g Lauge/Mol C_6.

Die Zusammensetzung der gebundenen Lauge wurde wie bei Na-Cell I ermittelt (vgl. dazu Kurve 2 der Fig. 3).

$$1{,}05\ \text{Mol NaOH} \cdot 1{,}26\ \text{Mol}\ H_2O \cdot C_6H_{10}O_5.$$

Unter Berücksichtigung der Versuchsfehler schreiben wir der Na-Cell II die folgende Zusammensetzung zu:

$$NaOH \cdot H_2O \cdot C_6H_{10}O_5.$$

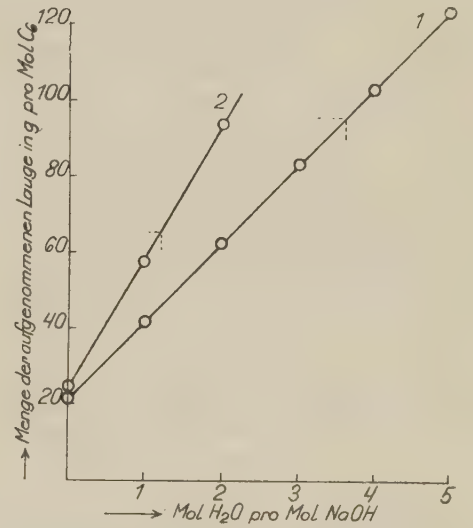

Fig. 3. Berechnete Menge der aufgenommenen Lauge, die der gefundenen scheinbaren NaOH-Aufnahme von Na-Cell I bzw. II entsprechen, in Abhängigkeit von Äquivalenzverhältnis H_2O : NaOH.

Diese Zusammensetzung steht in guter Übereinstimmung mit dem Befunde von Hess-Trogus-Schwarzkopf, daß Na-Cell II wasserfrei bzw. wasserarm ist und ein Äquivalenzverhältnis von 1 Na : 1 C_6 besitzt.

5. Na-Cell IV.

Na-Cell IV wurde zunächst von Schramek[13]) beim Behandeln von Na-Cell I mit wässeriger Natronlauge niedriger Konzentration gewonnen. Später wurde von Hess und Trogus[14]) mitgeteilt, daß Na-Cell IV auch direkt durch Einwirkung entsprechend verdünnter wässeriger Natronlauge auf Hydratzellulose entsteht. Dagegen haben weder W. Schramek und H.

[9]) Schramek, loc. cit.
[10]) Heß-Trogus-Schwarzkopf, loc. cit.
[11]) Schramek, loc. cit.
[12]) C. Trogus und K. Heß, Z. Elektrochem. **42**, 704 (1936).
[13]) W. Schramek, Z. physik. Chem., Abt. B **20**, 213 (1933).
[14]) C. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 140 (1933).

Görg[15]) noch Calkin[16]) diese Bildung von Na-Cell IV im Aufbau bestätigen können.

Inzwischen haben Sakurada und Matsushita festgestellt, daß die Hydratzellulose, die Heß und Trogus bei den Versuchen benutzt haben, keine echte Hydratzellulose, sondern Wasserzellulose sein muß[17]). Weil Na-Cell IV und Wasserzellulose röntgenographisch nicht zu unterscheiden ist[18]), so läßt sich aus Röntgendiagrammen nicht einfach entscheiden, ob aus Wasserzellulose wirklich Na-Cell IV gebildet worden ist. Wir haben uns mit dieser Frage beschäftigt und festgestellt, daß aus Wasserzellulose wirklich Na-Cell IV sich bildet, während es unmöglich ist, aus gewöhnlicher Hydratzellulose Na-Cell IV zu gewinnen[19]).

In der vorliegenden Abhandlung soll über die Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichts der Zellulose unter den Bedingungen der Bildung von Na-Cell IV aus Na-Cell I im Abbau berichtet werden. Als Natronlauge niedrigerer Konzentration wurde die zwischen 0 und 13 Proz. benutzt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle IV und Fig. 4 angegeben. Einwirkungsdauer der Lauge ist 24 Stunden.

Tabelle IV.

Scheinbares spezifisches Gewicht (ϱ_S) und Volumen (v_S) der Zellulose unter Bedingungen der Bildung der Na-Cell IV aus Na-Cell I. 20° C.

Nr.	Gleichgewichtskonz. der Lauge in Gew.-Proz.	Spez. Gew. der Lauge ϱ_M	Scheinb. spez. Gew. der Zell. ϱ_S	Scheinb. spez. Vol. der Zell. v_S
1	0,70	1,0067	1,6947	0,5901
2	1,23	1,0120	1,7261	0,5793
3	1,61	1,0163	1,7550	0,5698
4	1,82	1,0186	1,7562	0,5694
5	2,01	1,0214	1,7680	0,5656
6	2,23	1,0233	1,7661	0,5662
7	2,33	1,0244	1,7774	0,5626
8	2,59	1,0273	1,7774	0,5626
9	2,92	1,0307	1,7523	0,5707
10	3,98	1,0426	1,7404	0,5746
11	4,62	1,0497	1,7587	0,5686
12	5,56	1,0600	1,7808	0,5616
13	8,28	1,0899	1,8244	0,5481
14	11,36	1,1239	1,8619	0,5371
15	11,75	1,1281	1,8496	0,5407

[15]) W. Schramek und H. Görg, Kolloid-Beih. **42**, 317 (1935).
[16]) J. B. Calkin, J. physic. Chem. **11**, 27 (1936).
[17]) J. Matsushita, K. Hutino und I. Sakurada, Bull. Inst. physic. chem. Res. (Japanisch) **15**, 1135 (1936).
[18]) I. Sakurada und K. Hutino, loc. cit.
[19]) I. Sakurada und J. Matsushita, teilweise noch unveröffentlichte Abhandlung.

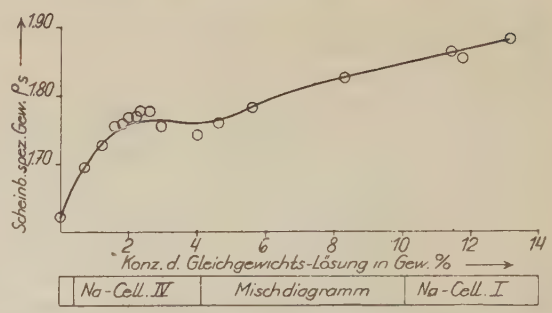

Fig. 4. Scheinbares spezifisches Gewicht der Zellulose in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration unter der Bedingung der Bildung der Na-Cell IV aus Na-Cell I.

Es geht aus der Figur hervor, daß die scheinbare spezifische Gewichts-Konzentrationskurve ein Minimum und ein Maximum durchläuft. Das scheinbare spezifische Gewicht nimmt mit abnehmender Konzentration der Lauge stetig ab bis bei etwa 4 Proz., wobei röntgenographisch nur das Vorhandensein von Na-Cell IV zu erkennen ist. Das Maximum stimmt ungefähr mit der Konzentration überein, bei der Na-Cell IV anscheinend sehr stabil ist. Es ist vorläufig noch schwer zu deuten, worauf dieses Maximum und Minimum zurückzuführen ist. Es läßt sich heute schon so viel sagen, daß die scheinbaren spezifischen Gewichte zwischen 1,5 und 4,5 Proz. voneinander nicht sehr stark abweichen. Für die weitere Berechnung der Zusammensetzung der Na-Cell IV wurde der Maximumwert bei 2,5 Proz. benutzt. Er beträgt etwa 1,78 und ist viel höher als das scheinbare spezifische Gewicht der Zellulose im Zustand von Wasserzellulose. Vergleicht man Fig. 1 und Fig. 4, dann ist leicht zu erkennen, daß in bezug auf das scheinbare spezifische Gewicht auch eine deutliche Hysterese vorhanden ist.

Da nun, wie schon oben bemerkt worden ist, Na-Cell IV röntgenographisch von Wasserzellulose nicht zu unterscheiden ist, wurde bei der Berechnung für Na-Cell IV dasselbe Volumen des Elementarkörpers benutzt wie für Wasserzellulose.

$$V = 790\ \text{Å}^3, \qquad n = 4$$
$$v_S = 0{,}5626, \qquad v_M = 0{,}9734.$$

Aus diesen Zahlen ergibt sich

$$a = 0{,}182\ \text{g Lauge/g Zellulose},$$
d. h. 29,5 g Lauge/Mol C_6.

Das Äquivalenzverhältnis von NaOH zu H_2O läßt sich hier leider nicht wie bei Na-Cell I und Na-Cell II bestimmen; es wurde daher in Fig. 5 die unter Annahme eines verschiedenen Äquivalenzverhältnisses gebundene Menge von NaOH bzw. H_2O pro C_6 wiedergegeben. Nach unseren

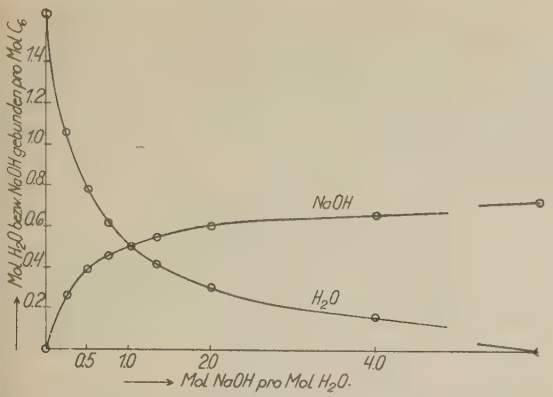

Fig. 5. Berechnete Menge von aufgenommenem H_2O bzw. NaOH in Mol pro Mol C_6 in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis NaOH : H_2O.

neuen röntgenographischen Versuchen bleibt Na-Cell IV nicht nur bei der Trocknung nicht unverändert und geht in die Na-Cell IV'' über, sondern es liegt folgende reversible Veränderung vor:

$$\text{Na-Cell IV} \underset{\text{Wasseradsorption.}}{\overset{\text{Trocknung}}{\rightleftarrows}} \text{Na-Cell IV''}$$

Daher ist es sicher, daß Na-Cell IV sowohl NaOH als auch H_2O enthält. Nimmt man an, daß Na-Cell IV so viel Wasser enthält wie Wasserzellulose und bei der Auswaschung mit Alkalilauge von niedrigerer Konzentration nur NaOH abgibt, dann ergibt sich, daß Na-Cell IV bei 2,5proz. Lauge 1 Mol H_2O und 0,3 Mol NaOH pro $C_6H_{10}O_5$ enthält. Diese Zahl ist durchaus plausibel. Wir möchten vorläufig der Na-Cell IV folgende Zusammensetzung zuschreiben

$$0{,}3\ NaOH \cdot H_2O \cdot C_6H_{10}O_5.$$

6. Hydrazin-Zellulose I.

Es wurde von C. Trogus und K. Heß[20]) röntgenographisch festgestellt, daß Zellulose mit Hydrazin zu einer Molekülverbindung zusammentritt. Die Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichts der Zellulose wurde ebenfalls in dem System Zellulose—Hydrazin—Wasser durchgeführt und mit den röntgenographischen und analytischen Ergebnissen der oben genannten Forscher verglichen. In Fig. 6 und Tabelle V sind die Ergebnisse der Aufbau-(Konzentrierungs-) und Abbau-(Verdünnungs-)Versuche wiedergegeben. Ein Zusammenhang zwischen dem scheinbaren spezifischen Volumen und der scheinbaren Hydrazinaufnahme bzw. röntgenographisch nachweisbaren Verbindungen ist sehr deutlich. Bei den Aufbauversuchen ist bis zu etwa 35proz. Lösung sowohl die Hydrazinaufnahme als auch die Veränderung des scheinbaren spezifischen Gewichtes sehr gering und röntgenographisch keine Bildung der neuen Verbindung nachweisbar.

[20]) C. Trogus und K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 391 (1931); C. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 140 (1933).

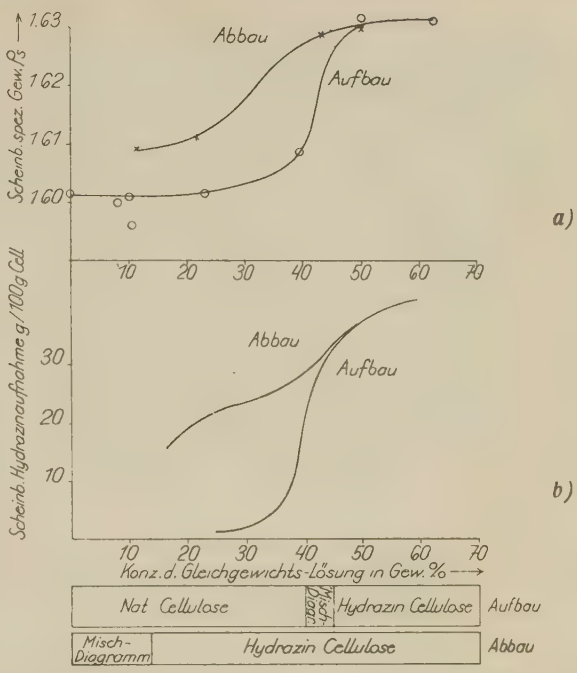

Fig. 6. Bildung der Hydrazin-Zellulose durch Aufbau bzw. Abbau in Abhängigkeit von der Hydrazinkonzentration. a) Scheinbares spezifisches Gewicht der Zellulose; b) Scheinbare Hydrazinaufnahme der Zellulose nach Heß und Trogus.

Tabelle V.

Das System Zellulose—Hydrazin—Wasser. Versuchstemperatur 20° C.

Bildung der Hydrazin-Zellulose	Konz. der Gleichgewichtslösung in Gew.-Proz.	Spez. Gew. d. Gleichgewichtslösung ϱ_M	Scheinb. spez. Gew. der Zellulose ϱ_S	Scheinb. spez. Vol. der Zellulose v_S
Aufbau	7,84	1,0043	1,6004	0,6248
,,	9,60	1,0060	1,6011	0,6246
,,	10,33	1,0065	1,5963	0,6265
,,	22,81	1,0147	1,6013	0,6245
,,	39,41	1,0252	1,6085	0,6217
,,	49,98	1,0291	1,6323	0,6126
,,	62,55	1,0310	1,6312	0,6130
Abbau	11,51	1,0065	1,6090	0,6215
,,	21,53	1,0140	1,6108	0,6208
,,	43,0	1,0251	1,6288	0,6139
,,	49,6	1,0258	1,6292	0,6138

Von etwa 40 Proz. an wird röntgenographisch neben Zellulose das Vorhandensein der Hydrazinzellulose nachweisbar, und nicht nur die scheinbare Hydrazinaufnahme, sondern auch das scheinbare spezifische Gewicht nimmt stark zu, bis es bei etwa 50 Proz. wieder annähernd konstant zu werden beginnt. In diesem konstanten Gebiet ist röntgenographisch nur Hydrazinzellulose erkennbar. Bei den Abbauversuchen gehen auch die scheinbare Hydrazinaufnahme und das scheinbare spezische Gewicht parallel. Wie aus der Figur hervorgeht, beträgt das scheinbare spezifische Gewicht der Hydrazinzellulose 1,632 bzw. das scheinbare spezifische Volumen 0,613. Der Elementarkörper der Hydrazinzellulose wurde von K. Heß und C. Trogus[21]) ermittelt:

$$V = a \cdot b \cdot c \sin\beta = 9{,}65 \cdot 10{,}4 \cdot 9{,}65 \cdot \sin 90^0 = 968{,}5\ \text{Å}^3,\ n = 4.$$

Aus diesen Zahlen ergibt sich

$a = 0{,}3006$ g Lauge/1 g Zellulose,
d. h. 48,7 g Lauge/Mol C_6.

Es geht hieraus hervor, daß die höchste Hydrazinaufnahme 1,52 Mol H_2NNH_2/Mol C_6 beträgt. Nach K. Heß und C. Trogus beträgt die Minimummenge des aufgenommenen Hydrazins 1 Mol H_2NNH_2/Mol C_6. Der Unterschied zwischen den Maximum- und Minimumwerten ist sehr gering. Nimmt man an, daß Hydrazin als Hydrazinmonohydrat aufgenommen wird, dann ist das Äquivalenzverhältnis

0,98 Mol $H_2NNH_2H_2O$/Mol C_6.

Weil das Äquivalenzverhältnis fast ganzzahlig ist, ist es höchstwahrscheinlich, daß die Hydrazinzellulose I folgende Zusammensetzung besitzt:

$$H_2NNH_2 \cdot H_2O \cdot C_6H_{10}O_5.$$

7. Knechtverbindung.

Nach E. Knecht[22]) bildet Zellulose mit konzentrierter Salpetersäure (etwa 68 Proz.) eine mit Wasser leicht zerlegbare Additionsverbindung. Diese wird nach einem Vorschlag von Heß und Katz[23]) nach ihrem Entdecker heute gewöhnlich als Knechtverbindung bezeichnet. Als Äquivalenzverhältnis fand Knecht 1 HNO_3/Mol C_6. Heß und Katz bestätigen diese Ergebnisse und zeigten, daß der Knechtverbindung ein von Zellulose völlig verschiedenes Röntgenbild zukommt. K. R. Andress[24]) ermittelte den Elementarkörper der Knechtverbindung und fand für seine Präparate die Äquivalenz 1 HNO_3/2 C_6. Später konnte C. Trogus[25]) durch Bodenkörperanalyse die obige Anschauung von Knecht, Heß und Katz bestätigen und gab der Verbindung die folgende Zusammensetzung:

$$HNO_3H_2OC_6H_{10}O_5.$$

Wir haben ebenfalls im System Salpetersäure—Wasser die Bestimmung des scheinbar spezifischen Gewichts durchgeführt. Die Resultate sind in Fig. 7 und Tabelle VI wiedergegeben.

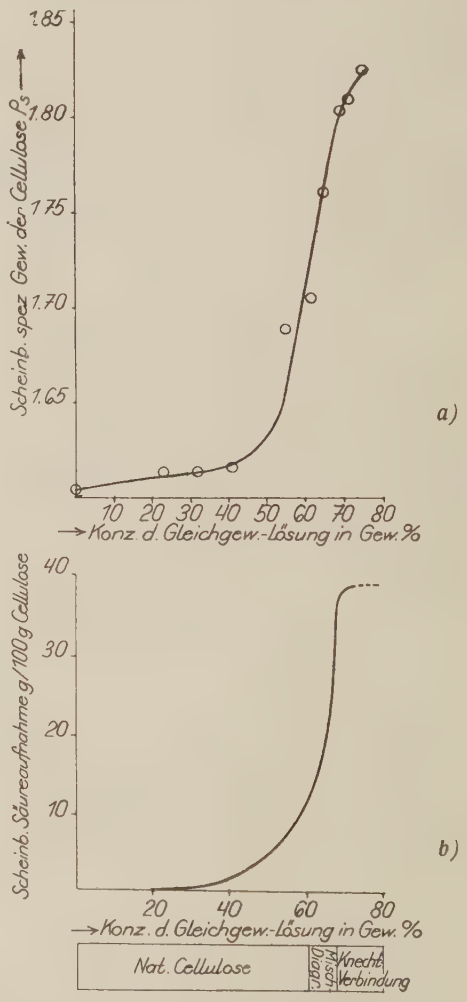

Fig. 7. Bildung der Knechtverbindung in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration. a) Scheinbares spezifisches Gewicht der Zellulose; b) Scheinbare Salpetersäureaufnahme der Zellulose nach Trogus.

[21]) K. Heß und C. Trogus, Erg. techn. Röntgenkunde **4**, 21 (1934).

[22]) E. Knecht, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 550 (1904).

[23]) K. Heß und I. Katz, Z. physik. Chem. **122**, 126 (1926).

[24]) K. R. Andress, Z. physik. Chem. **136**, 279 (1928).

[25]) C. Trogus, Cellulosechem. **15**, 104 (1934).

Die für die Berechnung der gebundenen Säuremenge nötigen Zahlen sind wie folgt:

$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta = 12{,}2 \cdot 10{,}3 \cdot 9{,}73 \cdot \sin 53^0 = 975{,}1$ Å^3, $n = 4$, $v_S = 0{,}548$, $v_M = 0{,}697$.

Tabelle VI.
Das System Zellulose—Salpetersäure—Wasser. Versuchstemperatur 20° C.

Konz. der Gleichgewichtslösung in Gew.-Proz.	Spez. Gew. d. Gleichgewichtslös. ϱ_M	Scheinb. spez. Gew. d. Zellulose ϱ_S	Scheinb. spez. Vol. d. Zellulose v_S
22,9	1,1251	1,6140	0,6196
31,5	1,1893	1,6139	0,6196
42,1	1,2533	1,6143	0,6195
55,0	1,3370	1,6893	0,5920
61,75	1,3722	1,6975	0,5891
61,7	1,3713	1,7058	0,5862
65,0	1,3881	1,7615	0,5677
69,0	1,4067	1,8041	0,5543
71,5	1,4187	1,8066	0,5535
75,2	1,4351	1,8256	0,5478

Hieraus ergibt sich

$a = 0{,}5074$ g Säure/g Zellulose,
d. h. 82,2 g Säure/Mol C_6.

Nimmt man an, daß Salpetersäure-Monohydrat gebunden wird, dann muß 81,02 g Säure /Mol C_6 gebunden werden. Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den oben gefundenen Zahlen überein. Es wurden daher die Ergebnisse von C. Trogus bestätigt.

8. Perchlorsäurezellulose.

Von Andress und Rheinhardt[26]) wurde die Einwirkung der Perchlorsäure auf Zellulose untersucht; sie bestimmen die Aufnahme dieser Säure durch Zellulose; bis zu einer gewissen Konzentration steigt die Kurve nur langsam an, um bei etwa 9,3 n plötzlich sehr stark anzusteigen. Gleichzeitig ändert sich das Gitter. Die Zusammensetzung der neu gebildeten kristallisierten Phase ist

nach Andress $HClO_4\,2\,C_6H_{10}O_5$,
nach Mark[27]) $HClO_4\,2\,C_6H_{10}O_5\,1\,H_2O$ (?).

Wir haben das scheinbare spezifische Gewicht der Zellulose im System Perchlorsäure—Wasser bestimmt und die in Fig. 8 und Tabelle VII wiedergegebenen Ergebnisse erhalten. Der Elementarkörper wurde von Andress bestimmt. Die für die Berechnung nötigen Zahlen sind wie folgt:

$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta = 16{,}5 \cdot 10{,}3 \cdot 10{,}7 \cdot \sin 93^0 = 1820$ Å^3, $n = 8$, $v_S = 0{,}553$, $v_M = 0{,}656$.

[26]) R. K. Andress und Rheinhardt, Z. physik. Chem. **151**, 425 (1930).
[27]) H. Mark, Chemie und Physik der Zellulose (Berlin 1932), 284.

Hieraus ergibt sich

$a = 0{,}4537$ g Säure/g Zellulose,
d. h. 73,5 g Säure/Mol C_6.

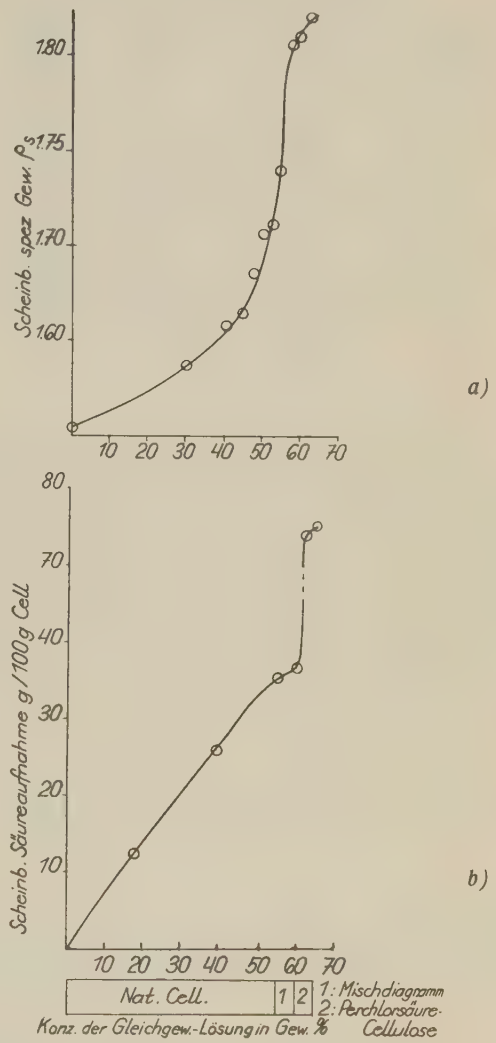

Fig. 8. Bildung der Perchlorsäure-Zellulose in Abhängigkeit von der Perchlorsäurekonzentration. a) Scheinbares spezifisches Gewicht der Zellulose; b) Scheinbare Perchlorsäureaufnahme nach Andress.

Weil das Molekulargewicht der Perchlorsäure 100,5 ist, ist es ausgeschlossen, daß mehr als 0,73 Mol Perchlorsäure pro Mol C_6 aufgenommen wird. Perchlorsäurezellulose hat offenbar die folgende Zusammensetzung:

$$HClO_4\,2\,H_2O\,2\,C_6H_{10}O_5.$$

Dann muß die gebundene Menge Säure 68,5 g/Mol C_6 betragen. Diese Zahl stimmt gut mit der experimentell gefundenen überein.

Tabelle VII.
Das System Zellulose—Perchlorsäure—Wasser.
Versuchstemperatur 20° C.

Konz. der Gleichgewichtslös. i. Gew.-Proz.	Spez.Gew. der Gleichgewichtslös. ϱ_M	Scheinb. spez.Gew. d. Zellulose ϱ_S	Scheinb. spez.Vol. d. Zellulose v_S
30,0	1,2009	1,6371	0,6108
40,25	1,2960	1,6583	0,6030
45,5	1,3546	1,6638	0,6010
48,0	1,3758	1,6868	0,5928
50,5	1,4125	1,7086	0,5853
52,5	1,4300	1,7103	0,5847
54,6	1,4577	1,7406	0,5745
57,3	1,4928	1,8070	0,5534
59,5	1,5207	1,8101	0,5525
62,5	1,5635	1,8203	0,5494

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Wichtigkeit der Bestimmung des scheinbaren spezifischen Volumens der gequollenen Substanz bei der Untersuchung der Molekülverbindungen von Zellulose hervorgehoben und theoretisch eine Methode entwickelt, mit der man durch Kombination der röntgenographischen Daten und des experimentell leicht zu findenden scheinbaren spezifischen Volumens die Zusammensetzung der Molekülverbindungen bestimmen kann.

$$a = \left(\frac{V \cdot N_L}{n \cdot M} - v_S\right) \varrho_M.$$

Hierin bedeuten a pro 1 g Zellulose aufgenommene Menge Lösung in g, V das röntgenographisch ermittelte Volumen des Elementarkörpers, n die Zahl des im Elementarkörper enthaltenen Grundmoleküls, N_L die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht des Glukoserestes, d. h. 162, v_S das scheinbare spezifische Volumen der Zellulose im gequollenen Zustand und ϱ_M das wahre spezifische Gewicht der Gleichgewichtslösung.

2. Das scheinbare spezifische Volumen der Zellulose wurde im Zustand von Wasserzellulose, Na-Cell I, Na-Cell II, Na-Cell IV, Hydrazinzellulose I, Salpetersäurezellulose (Knechtverbindung) und Perchlorsäurezellulose bestimmt.

3. Es ergab sich, daß Wasserzellulose, Na-Cell I und Na-Cell II folgende Zusammensetzung besitzen:

Wasserzellulose $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$,
Na-Cell I $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$,
Na-Cell II $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot H_2O$.

Ferner ist die Zusammensetzung der Na-Cell IV, Hydrazinzellulose, der Knechtverbindung und der Perchlorsäurezellulose wahrscheinlich wie folgt:

Na-Cell IV $C_6H_{10}O_5 \cdot 0{,}3\ NaOH \cdot H_2O$,
Hydrazin-Zellulose I $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2N\,NH_2 \cdot H_2O$,
Knechtverbindung $C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$,
Perchlorsäure-Zellulose $2C_6H_{10}O_5 \cdot HClO_4 \cdot 2H_2O$.

* * *

Herrn Prof. Dr. G. Kita danken wir vielmals für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

Über ein einfaches Überlauf-Viskosimeter und seine Verwendung bei der Bestimmung von Lösefähigkeiten organischer Flüssigkeiten für Zelluloseester.

Von I. Sakurada und N. Saito.
(Aus dem Technisch-Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Kioto.)

Es kommt manchmal vor, daß man relative Viskositäten einer Lösung bei zunehmendem Zusatz von Lösungs-, Verdünnungs- oder Fällungsmitteln bestimmen will. Das Ostwald-Viskosimeter ist für die rasche Durchführung solcher Untersuchungen ungeeignet, weil es nicht erlaubt, daß man die Flüssigkeit im Viskosimeter zusetzt. Durch Zusatz der Flüssigkeit verändert sich nicht nur das Volumen der Lösung, sondern auch die Höhe der mittleren Flüssigkeitssäule, so daß es unmöglich ist, aus der Ausflußzeit und der Dichte der Lösung die relative Viskosität zu ermitteln. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde ein einfaches Überlaufviskosimeter konstruiert. In der vorliegenden Abhandlung soll die Konstruktion dieses neuen Viskosimeters und seine Anwendung bei der Bestimmung von Lösefähigkeiten organischer Flüssigkeiten für Zelluloseester beschrieben werden.

Das neue Überlaufviskosimeter.

Die Fig. 1 zeigt eine Ansicht dieses Viskosimeters, aus der man sein Funktionieren ohne weiteres erkennen kann. Es sieht wie das Ostwald-Viskosimeter aus, aber die untere Kugel B ist mit einer Tasche C versehen, so daß trotz

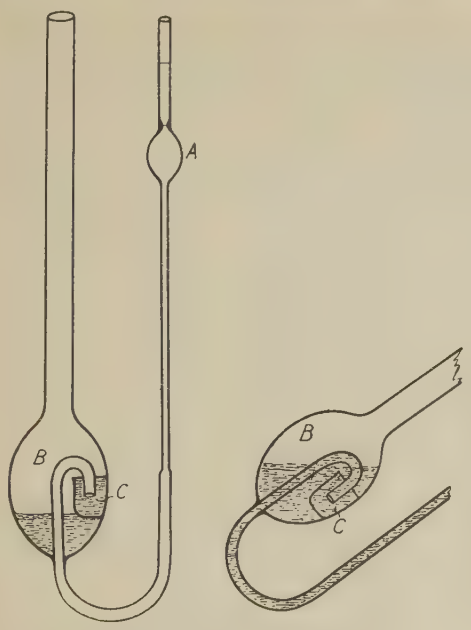

Fig. 1. Überlaufviskosimeter.

variierender Menge der Einfüllflüssigkeit der Flüssigkeitsspiegel konstant bleibt. Vor der Messung wird das Viskosimeter schräg gehalten und die Flüssigkeit in A hinaufgesaugt, dann wird die Tasche C wieder voll eingefüllt. Die Ausflußzeit der Flüssigkeit wird genau so wie beim gewöhnlichen Ostwald-Viskosimeter gemessen. Das Lösungs-, Verdünnungs- bzw. Fällungsmittel kann mittels einer Pipette direkt in B zugesetzt werden, wobei die Höhe der Flüssigkeitssäule unverändert bleibt.

Die Dimensionen des Viskosimeters, die bei der vorliegenden Untersuchung benutzt worden sind, sind wie folgt:

Halbmesser der Kapillare		0,026	cm
Länge der Kapillare		10,8	cm
Inhalt von A	etwa	3	ccm
Inhalt von B	etwa	100	ccm
Inhalt von C	etwa	6	ccm

Am Anfang werden gewöhnlich 20 ccm Flüssigkeit benutzt, hierzu können ruhig insgesamt 40 ccm Flüssigkeit zugesetzt werden.

Untenstehende Tabelle zeigt ein Beispiel der Messung mit reinem Azeton bei variierendem Flüssigkeitsvolumen der Einfüllung.

Einfüllung in ccm	Auslaufzeit in Sek.
20	35,6
40	35,4
50	35,4

Anwendung des Überlaufviskosimeters bei der Bestimmung von Lösefähigkeiten organischer Flüssigkeiten für Zelluloseester.

Bei der Bestimmung der Lösefähigkeit eines Lösungsmittels für Zelluloseester wird oft die Menge des Nichtlösers gemessen, die man bei einer bestimmten Temperatur der bestimmten Menge der Lösung von einer bestimmten Konzentration zusetzen kann, ohne daß eine Fällung auftritt[1]).

Obwohl es zu wissenschaftlichen Zwecken notwendig ist, daß man die Bestimmung bei

Tabelle I.

Veränderung der relativen Viskosität der Azetonlösung von Nitrozellulose beim Zusatz von Benzin. Konzentration der Lösung 0,5 g/100 ccm, Temperatur 25° C, Ausgangs-Azetonlösung 20 ccm.

Benzinzusatz in ccm	Auslaufzeit der Lösung		Auslaufzeit des Lösungsmittels	Relative Viskosität der Lösung in bezug auf das Lösungsmittel	Bemerkungen
	Min.	Sek.	Sek.		
0	1	40,5	35,8	2,81	Klare Lösung
5	1	29,0	37,4	2,38	Klare Lösung
8,2	1	25,2	38,5	2,20	Klare Lösung
10,4	1	21	39,4	2,055	Klare Lösung
13,4	1	18	40,6	1,92	Anzeichen der Trübung
13,6	1	16,4	40,7	1,875	Anzeichen der Trübung
14,0	1	14,5	40,8	1,825	Trübung wird deutlicher
14,2	1	13,8	40,9	1,805	Weiße milchige Trübung
14,8	1	10	41,0	1,695	Hellviolette Trübung, Koagulation sichtbar
15,7		58	41,4	1,38	Graue Trübung, Koagulation stärker
16,7		47	41,8	1,13	Graue Trübung, Koagulation stärker
17,5		46	42,0	1,095	Koagulate haften an der Gefäßwand, Lösung wird klarer

[1]) E. W. J. Mardles, J. chem. Soc. **125**, 2244 (1924).

Tabelle II.

Veränderung der relativen Viskosität der Butylazetatlösung von Nitrozellulose beim Zusatz von Benzin. Konzentration der Lösung 0,2 g/100 ccm, Temperatur 30° C, Ausgangslösung 20 ccm.

Benzinzusatz in ccm	Auslaufzeit der Lösung Min.	Auslaufzeit der Lösung Sek.	Auslaufzeit des Lösungsmittels Sek.	Relative Viskosität der Lösung in bezug auf das Lösungsmittel	Bemerkungen
0	2	13,6	63,2	2,115	Klare Lösung
7,2	1	46,6	60,2	1,77	Klare Lösung
8,4	1	43	59,7	1,725	Klare Lösung
10,6	1	38,2	58,9	1,67	Klare Lösung
11,6	1	35,8	58,7	1,655	Klare Lösung
12,8	1	34,6	58,5	1,60	Klare Lösung
14,4	1	30,4	58,2	1,555	Klare Lösung
15,1	1	29,2	58	1,55	Klare Lösung
16,3	1	27,3	57,7	1,51	Klare Lösung
18,1	1	23,6	57,3	1,46	Klare Lösung
19,1	1	19,2	57,1	1,385	Fängt an zu trüben
21,1	1	12	56,8	1,265	Grauweiße Trübung
21,9	1	8	56,7	1,200	Kleine körnige Koagulate sichtbar
22,9	1	5,7	56,5	1,165	Milchig
24	1	3,6	56,2	1,13	Milchig
25	1	1,7	56,1	1,10	Koagulation stärker
28	1		—	—	Koagulate setzen sich leicht ab

einer niedrigeren Konzentration durchführt, ist es gerade bei solcher Konzentration schwer, den Anfang der Trübung mit dem Auge genau zu beobachten. Zu diesem Zweck wurde eine viskosimetrische Methode herangezogen und das Überlaufviskosimeter benutzt.

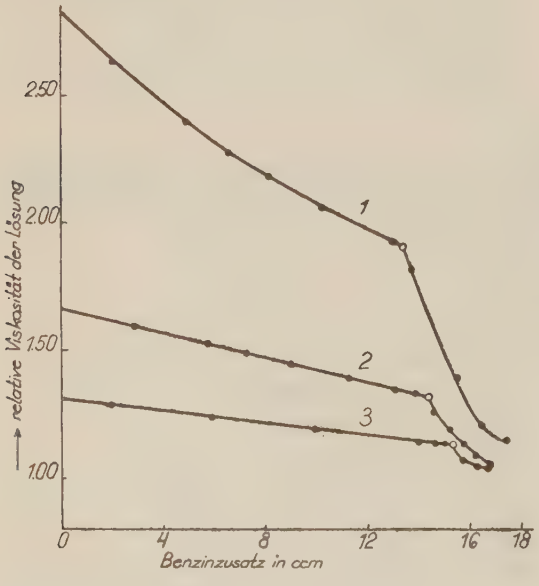

Fig. 2. Relative Viskosität der Azetonlösung der Nitrozellulose in Abhängigkeit vom Benzinzusatz. Konzentration der Lösung: Kurve 1 0,5 g/100 ccm, Kurve 2 0,2 g/100 ccm, Kurve 3 0,1 g/100 ccm. Temperatur 25° C.

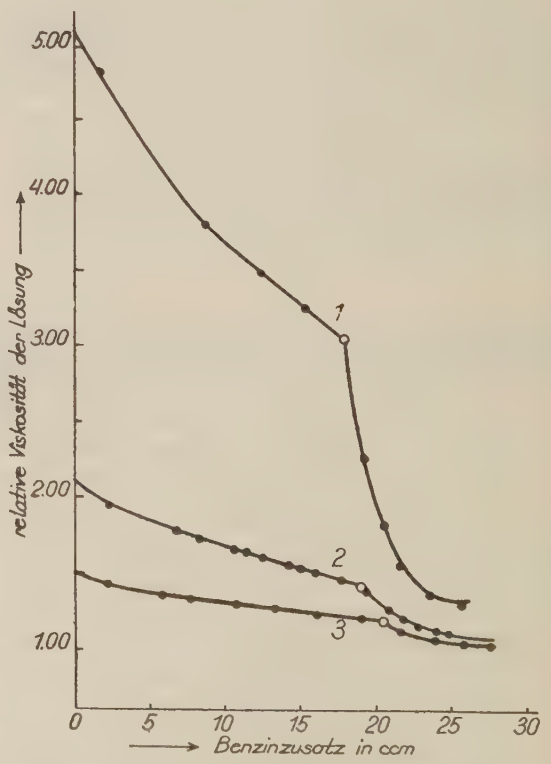

Fig. 3. Relative Viskosität der Butylazetatlösung der Nitrozellulose in Abhängigkeit von Benzinzusatz. Konzentration der Lösung: Kurve 1 0,5 g/100 ccm, Kurve 2 0,2 g/100 ccm, Kurve 3 0,1 g/100 ccm. Temperatur 30° C.

In Tabelle I und II sind zwei Beispiele solcher Messungen angegeben. Die Kurve 1 der Fig. 2 und die Kurve 2 der Fig. 3 entsprechen der Tabelle I und II. Als Zelluloseester wurde Nitrozellulose, als Lösungsmittel Azeton bzw. Butylazetat und als Fällungsmittel Benzin benutzt. Es geht aus den Tabellen und Figuren hervor, daß die Kurve, die die Beziehung zwischen der Auslaufzeit und der Menge des Lösungsmittels darstellt, einen Knickpunkt besitzt, welcher genau dem Anfang der Trübung entspricht.

Der Anfang der Trübung läßt sich nicht nur durch starkes Absinken der relativen Viskosität, sondern auch durch mehr oder weniger starke Schwankungen der Auslaufzeit erkennen. In der Tabelle sind nur Mittelwerte angegeben.

Bestimmung der Löslichkeitsgrenze mit dem photoelektrischen Nephelometer.

Zu diesem Zweck wurde ein einfaches photoelektrisches Nephelometer mit einer Photozelle konstruiert, und die Intensität des durch Trübung seitlich gestreuten Lichtes mit Hilfe von einem Millivoltmeter abgelesen. Fig. 4 zeigt einige Beispiele solcher Messungen. Wie aus der Figur deutlich hervorgeht, bleibt das abgelesene Potential solange konstant, bis durch Zusatz einer bestimmten Menge Benzin Trübung anfängt. Nach Bildung der Trübung steigt die Kurve rasch an.

Löslichkeitsgrenze bei verschiedener Konzentration und Temperatur.

Nach den oben beschriebenen Methoden wurden Löslichkeitsgrenzen von Azeton- bzw. Butylazetatlösung der Nitrozellulose bei verschiedener Konzentration und Temperatur gemessen. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengefaßt. Die viskosimetrisch und nephelometrisch bestimmten Löslichkeitsgrenzen stimmen sehr gut überein.

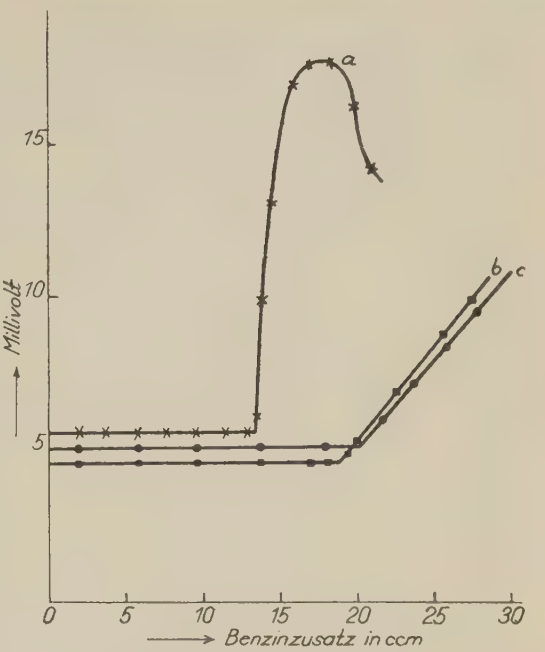

Fig. 4. Nephelometrische Bestimmung der Löslichkeitsgrenze. Kurve a) Azetonlösung der Nitrozellulose 0,5/100 ccm, Kurve b) Butylazetatlösung der Nitrozellulose 0,2 g/100 ccm, Kurve c) Butylazetatlösung der Nitrozellulose 0,1 g/100 ccm.

Mit der Abnahme der Konzentration oder der Zunahme der Temperatur wird die Löslichkeitsgrenze, d. h. die Lösungsstabilität etwas

Tabelle III.

Vergleich der viskosimetrisch und nephelometrisch ermittelten Löslichkeitsgrenzen von Nitrozellulose bei verschiedener Konzentration und Temperatur.

Temp. °C	Konz. g/100 ccm	Löslichkeitsgrenze viskosimetrisch	Löslichkeitsgrenze nephelometrisch	Konz. des Benzins bei der Löslichkeitsgrenze in Vol.-Proz.	Relative Viskosität der Lösung bei der Löslichkeitsgrenze
Azetonlösung					
30	0,5	13,9	13,9	41,0	1,80
30	0,2	14,8	—	42,5	1,21
30	0,1	15,9	—	44,3	1,10
25	0,5	13,6	13,5	40,5	1,90
25	0,2	14,5	14,5	42,0	1,31
25	0,1	15,6	—	43,8	1,115
Butylazetatlösung					
30	0,5	17,9	—	47,4	3,05
30	0,2	19,0	19,0	48,7	1,405
30	0,1	20,4	20,3	50,25	1,405
					1,18

größer. Die Lösungsstabilität der Butylazetatlösung ist besser als die der Azetonlösung.

Im Vergleich zu der obigen Bestimmung der Lösungsstabilität wurde die direkte Bestimmung der Lösefähigkeit durch eine Löslichkeitskurve[2]) durchgeführt. Die Löslichkeit derselben Nitrozellulose wurde in einer Serie von Gemischen von Azeton (bzw. Butylazetat) und Benzin bestimmt. Die Löslichkeitskurven sind in Fig. 5 wiedergegeben. Die Konzentration, bei der die Löslichkeit stark abnimmt, stimmt ungefähr mit der viskosimetrisch oder nephelometrisch bestimmten Löslichkeitsgrenze überein.

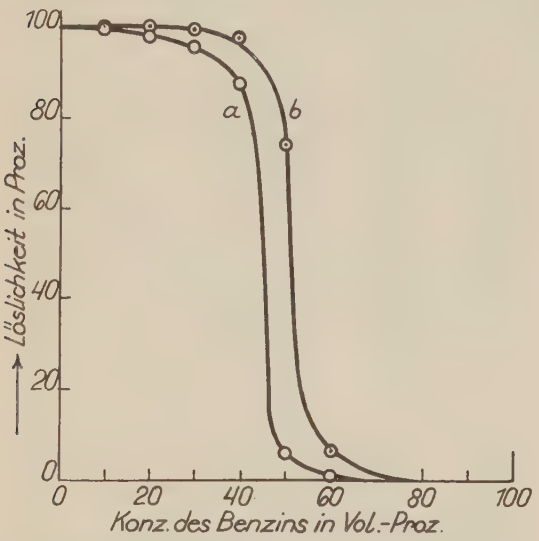

Fig. 5. Löslichkeitskurve der Nitrozellulose. Kurve a) Azeton—Benzin, Kurve b) Butylazetat—Benzin.

[2]) I. Sakurada und M. Shojino, Kolloid-Z. **68**, 301 (1934).

Zusammenfassung.

Es wurde ein Überlaufviskosimeter konstruiert, das gestattet, trotz Variation der Menge der Einfüllflüssigkeit den Flüssigkeitsspiegel konstant zu halten. In diesem Viskosimeter kann Lösungs-, Verdünnungs- oder Fällungsmittel ruhig zugesetzt werden, ohne daß der Zusatz außer der Änderung des spezifischen Gewichtes der Lösung die Meßbedingungen ändert.

Dieses Viskosimeter wurde bei der viskosimetrischen Bestimmung der Lösungsstabilität der Zelluloselösungen angewendet und gefunden, daß es zu diesem Zweck sehr geeignet ist.

* * *

Herrn Prof. Dr. G. Kita danken wir vielmals für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

Die Adsorption von Ölsäure und Natriumoleat bei der Schwimmaufbereitung von Schwerspat.

Von W. Petersen. (Eingegangen am 25. September 1937.)

(Mitteilung aus dem Aufbereitungslaboratorium der Bergakademie Freiberg, Sa.)

Vergleichende Schwimmaufbereitungsversuche mit wasserunlöslichen Schwimmitteln, wie Ölsäure und Naphthensäuren, an Nichterzen (Kalkspat, Schwerspat, Flußspat) haben gezeigt[1]), daß der Zerteilungsgrad dieser Schwimmittel bei ihrer Zugabe in die Trübe ihre Sammlerwirkung stark beeinflußt, indem das Ausbringen bei gleichen Schwimmittelmengen um so höher ist, je besser die Zerteilung des benutzten Schwimmmittels ist. Es erschien von besonderem Interesse, festzustellen, wie sich die Oberflächenspannung der Trübe bei der Schwimmaufbereitung mit den verschieden verteilten Schwimmitteln verändert, wobei gleichzeitig die Verteilung des Schwimmmittels im Schaum und in der zurückbleibenden Trübe zu untersuchen war.

Die Versuche wurden mit einem reinen Schwerspat von Freiberg von folgender Korngrößenverteilung durchgeführt: 0,8 Proz. > 0,25 mm, 3,8 Proz. 0,25—0,12 mm, 71,6 Proz. 0,12 bis 0,06 mm, 23,8 Proz. <0,06 mm. Als Schwimmittel wurde einmal Ölsäure (Oleinsäure „Kahlbaum", für wissenschaftliche Zwecke) herangezogen, die durch mechanische Zerteilung durch gründliches Rühren in eine einprozentige wässerige Emulsion übergeführt war und vor jeder Entnahme stark durchgeschüttelt wurde, da sie sehr unbeständig war und noch mit bloßem Auge erkennbare Tröpfchen aufwies. Weiterhin wurde die Ölsäure in Form einer einprozentigen sehr beständigen,

[1]) W. Petersen, Metall u. Erz **34**, 367 (1937).

vollkommen homogenen Ultraschallemulsion der Trübe zugesetzt. Die Ultraschallemulsion wurde in einem von B. Claus[2]) ausgearbeiteten Gerät hergestellt[3]). Schließlich wurde die Ölsäure in 50-, 20-, 10- und 1 proz. äthylalkoholischer Lösung der Trübe zugesetzt. Zum Vergleich mit den Schwimmaufbereitungsversuchen unter Ölsäurezusatz wurden die Verhältnisse bei der Schwimmaufbereitung mit einprozentiger Natriumoleatlösung (reines Natriumoleat von Kahlbaum) untersucht, wobei diese Lösung stets zwei Tage alt verwendet wurde.

Die Versuche wurden unter stets gleichen Bedingungen bei 20° mit 50 g des Schwerspates in Laboratoriumsschwimmgeräten mit Spitzkasten (Typ des Minerals-Separation Standardgerätes) aus Zellhorn unter Zusatz von 250 ccm destillierten Wassers durchgeführt. Der Schwerspat wurde dabei zunächst durch Rühren in Wasser gleichmäßig verteilt, die jeweils benutzte Menge der Schwimmittelemulsion bzw. -lösung zugesetzt, eine Minute ohne Unterluftzugabe angerührt, wobei noch keine Schaumbildung eintritt, und darauf 1,5 Minuten mit Unterluft der Schaum erzeugt. Eine halbe Minute nach Beginn des Schäumens wurde mit einer Pipette von dem übergelaufenen und aufgefangenen Schaum sowie von der Trübe im Schwimmgerät eine Probe von etwa 5 ccm entnommen. Die entnommenen Proben wurden sogleich filtriert und ihre Oberflächenspannung gemessen. Nach 1,5 Minuten Schäumens wurde der Versuch abgebrochen und die Menge des herausgeschäumten Schwerspates nach Trocknung gewogen.

Für die Oberflächenspannungsmessung wurde das Ringabreißverfahren benutzt, wobei das nach dem Vorschlag von A. Lottermoser[4]) gebaute Meßgerät angewandt wurde. Die Messungen mit den frisch filtrierten Lösungen wurden stets dreimal durchgeführt. Die Abweichungen zwischen den dabei gefundenen Werten lagen im allgemeinen nicht höher als 1°, was bei der Eichung des Gerätes, das für ein Dyn/cm 5° zeigte, 0,2 Dyn/cm entspricht.

Die Kurven für das Schwerspatausbringen seien zunächst des übersichtlichen Vergleiches wegen für sich betrachtet (Fig. 1). Von Anfang an ergaben sich zwischen dem Ausbringen bei Zusatz der gewöhnlichen wässerigen Ölsäureemulsion (Kurve 1) und der Ultraschallemulsion der Ölsäure

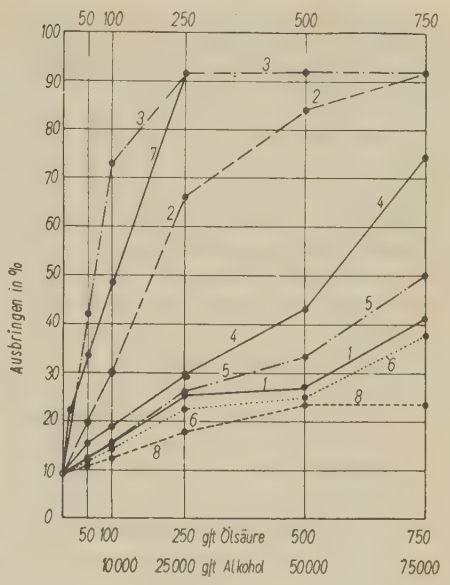

Fig. 1. Schwimmaufbereitung von Schwerspat mit Ölsäure und Natriumoleat.

1 ——— Ölsäure allein
2 - - - - - - Ultraschallemulsion
3 -·-·-·- 1 proz. alkoholische Lösung
4 ——— 10 proz. „ „
5 -·-·-·- 20 proz. „ „
6 ····· 50 proz. „ „
7 ——— Natriumoleat (1 proz., 2 Tage alte Lösung)
8 ------- Alkohol.

(Kurve 2) deutliche Unterschiede, die bis zu Mengen von 750 g/t stetig zunehmen. Es wird mit dieser Ölsäuremenge in Form der Ultraschallemulsion bereits 92 Proz. des Schwerspates ausgebracht, während ein gleich hohes Ausbringen mit der gewöhnlichen wässerigen Emulsion erst bei Zusatz von 2500 g/t (in Fig. 1 nicht mehr eingezeichnet), also mit der über dreifachen Ölsäuremenge erreicht wird. In einprozentiger alkoholischer Lösung der Ölsäure (Kurve 3) steigt das Ausbringen anfangs noch höher als bei Zusatz der Ultraschallemulsion. Bei Verminderung der Mengen des Zerteilungsmittels, also des Alkohols, und Erhöhung der Konzentration der Ölsäure in der alkoholischen Lösung zeigt sich, daß das Ausbringen um so stärker absinkt, je konzentrierter die verwendete alkoholische Ölsäure ist (Kurven 4, 5 und 6). Bereits in zehnprozentiger alkoholischer Lösung (Kurve 4) ist das Ausbringen niedriger als bei Zusatz der Ultraschallemulsion. Bei Verwendung der 50proz. Lösung (Kurve 6) ist das Ausbringen sogar niedriger als bei Verwendung der gewöhnlichen Emulsion (Kurve 1). Die sammelnde Wirkung des Äthylalkohols allein (Kurve 8) ist natürlich nicht zu vernachlässigen.

[2]) B. Claus, Z. techn. Physik **17**, 202 (1935). Herrn Dr. Claus, Halle a. d. S., bin ich für die Herstellung der Emulsion zu bestem Dank verpflichtet.
[3]) Siehe Fußnote 1.
[4]) A. Lottermoser und W. Schladitz, Kolloid-Z. **64**, 45 (1933).

Bis zu Zusatzmengen von 50000 g/t steigt das Ausbringen bei Alkoholzusatz schwach an, um bei weiterer Erhöhung des Alkoholzusatzes jedoch nicht weiter zuzunehmen.

Ein Vergleich mit den Werten, welche mit gleichen und praktisch auch äquivalenten Natriumoleatmengen erhalten wurden (Kurve 7), zeigt, daß das Ausbringen mit Natriumoleat zwischen 50 und 100 g/t niedriger liegt als das mit der 1 proz. alkoholischen Lösung (Kurve 3) erhaltene Ausbringen. Dieser Befund erscheint zunächst überraschend, da man annehmen kann, daß die Natriumoleatlösung bei dieser starken Verdünnung vollständig dissoziiert ist, so daß die Oleationen in der größtmöglichen Zerteilung vorliegen und daher auch die beste Wirkung auf die Oberfläche des Schwerspates haben sollten. Infolge der Hydrolyse des Oleates, bei der die Ölsäure nahezu völlig undissoziiert bleibt, liegt jedoch ein Teil des Oleats in gröberer und daher weniger wirksamer Zerteilung vor. Vielleicht ist bei der bekannten Neigung der hochmolekularen Seifen zur Komplexbildung ein Teil derOleationen und auch der undissoziierten Oleatmolekeln zu größeren Ionen- oder Molekelmizellen im Sinne Mc Bain's und Lottermoser's vereinigt und kann auf diese Weise die Oberfläche nicht so weit beeinflussen wie bei völliger Aufteilung. Die Versuchsergebnisse lassen darauf schließen, daß die Zerteilung der Ölsäure in der stark verdünnten, einprozentigen alkoholischen Lösung infolge ihrer Solvatation durch den Alkohol weiter geht als die des Natriumoleats. Bei der folgenden kritischen Betrachtung der Oberflächenspannungsveränderung im Laufe der Schwimmaufbereitung soll versucht werden, diese Fragen zu klären.

Bevor über die Veränderung der Oberflächenspannung und aus den gefundenen Werten derselben Schlüsse über die Adsorption der Schwimmmittel durch den Schwerspat möglich waren, war es erforderlich, die Oberflächenspannung der Lösungen allein bei den später verwandten Schwimmittelkonzentrationen zu messen. Dazu wurden jedesmal 250 ccm destilliertes Wasser unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Schwimmaufbereitung des Schwerspates in der kleinen Versuchszelle mit der entsprechenden Menge der Ölsäureemulsion bzw. -lösung zwei Minuten lang ohne Unterluftzugabe innig vermengt und an einer abpipettierten Probe die Oberflächenspannung nach dem Ringabreißverfahren gemessen. Die dabei erhaltenen Kurven (Fig. 2) zeigen, daß die Oberflächenspannung durch die gewöhnliche 1 proz. wässerige Ölsäureemulsion (Kurve 1) viel weniger erniedrigt wird,

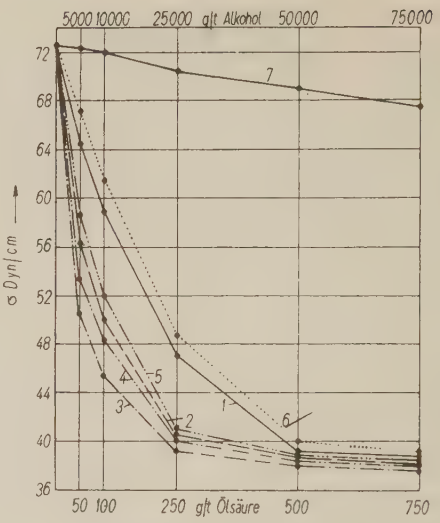

Fig. 2. Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Ölsäure in Form:

1 proz.	gewöhnlicher Emulsion	1 ———
1 proz.	Ultraschallemulsion	2 – – – – – –
1 proz.	alkoholischer Lösung	3 – · – · – · –
10 proz.	„ „	4 – · · – · · –
20 proz.	„ „	5 – · – · – · –
50 proz.	„ „	6 ·····
Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Äthylalkohol		7 ———

als durch die 1 proz. Ultraschallemulsion (Kurve 2). Bei Verwendung der 1 proz. alkoholischen Ölsäurelösung (Kurve 3) wird σ noch stärker erniedrigt als durch die Ultraschallemulsion. Die bessere Zerteilung der Ölsäure, die bereits in dem Ausbringen an Schwerspat (Fig. 1) deutlich in Erscheinung trat, bestätigt sich demnach auch hier. Lediglich der Verlauf der σ-c-Kurve der 10 proz. alkoholischen Lösung (Kurve 4), welche σ stärker erniedrigt als die Ultraschallemulsion, steht nicht mit dem Verlauf des Ausbringens in Einklang, welches bei Verwendung der Ultraschallemulsion wesentlich höher lag als bei Zusatz der 10 proz. alkoholischen Lösung. Die 20 proz. und noch mehr die 50 proz. alkoholische Ölsäurelösung erniedrigen σ beträchtlich weniger als die Ultraschallemulsion, wobei die Werte für σ bei der 50 proz. alkoholischen Lösung sogar noch höher liegen als bei der gewöhnlichen wässerigen Emulsion. Hiermit stimmt auch der Verlauf der Ausbringenskurve (Fig. 1) überein, welche bei 50 proz. alkoholischen Lösungen ein etwas geringeres Ausbringen als bei Zusatz der wässerigen Emulsion ergaben. Die Erniedrigung von σ durch den Alkoholzusatz (Kurve 7) ist gegenüber derjenigen durch die Ölsäure vollständig zurückgedrängt. Der Alkohol spielt lediglich als Zerteilungsmittel für die Ölsäure eine Rolle und

bewirkt somit mittelbar die stärkere Erniedrigung von σ gegenüber der durch die gewöhnliche und bei genügender Zerteilung auch gegenüber der durch die Ultraschallemulsion hervorgerufenen Erniedrigung von σ. Daß σ bei Zusatz der 50proz. alkoholischen Lösung noch weniger herabgesetzt wird als durch die gewöhnliche wässerige Emulsion ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß die Ölsäure sofort bei Zusatz der konzentrierten alkoholischen Lösung in das Wasser verhältnismäßig große Tropfen im Wasser bildet, die bei der nur zwei Minuten dauernden Rührung nicht so gut zerteilt werden wie die von Anfang an feineren Ölsäuretröpfchen der gewöhnlichen 1proz. Emulsion.

Bei der Schwimmaufbereitung mit der gewöhnlichen 1proz. Ölsäureemulsion (Fig. 3) läßt der Verlauf der σ-c-Kurve der Trübe nach einer halben Minute Schwimmzeit erkennen, daß trotz des geringen Ausbringens an Schwerspat ein wesentlicher Teil der Ölsäure durch den Schwerspat adsorbiert wird. Die σ-Werte der Trübe verlaufen mit zunehmender Menge an zugesetzter Ölsäure bis zu 500 g/t den σ-Werten des mit Ölsäure versetzten Wassers ohne Schwerspat etwa parallel. Erst bei 750 g/t Ölsäurezusatz, wo auch

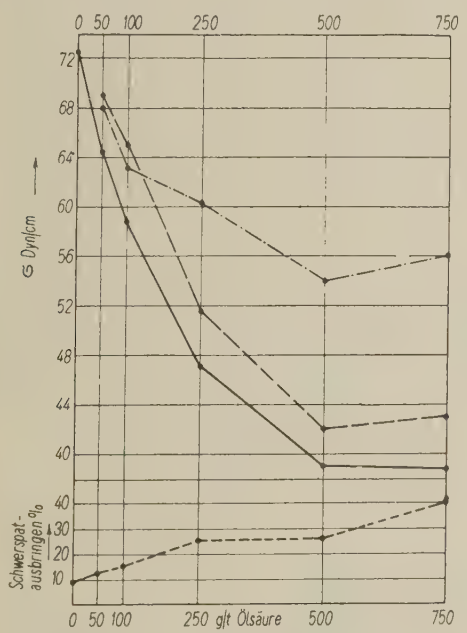

Fig. 3 Veränderung der Oberflächenspannung von Trübe und Schaum sowie Ausbringen an Schwerspat bei seiner Schwimmaufbereitung mit Ölsäure in gewöhnlicher 1proz. Emulsion.

——— σ mit Wasser allein
– – – – – σ der Trübe
–·–·–·– σ des Schaumes
------- Schwerspatausbringen.

das Ausbringen an Schwerspat wesentlich stärker zunimmt als bei den geringeren Ölsäuremengen, wird durch den aus der Trübe entfernten, verhältnismäßig schwerspatreichen Schaum auch viel mehr Ölsäure absorbiert als bei geringeren Zusatzmengen. Bemerkenswert ist vor allem der Verlauf der σ-Werte in dem nach einer halben Minute Schwimmdauer ausgebrachten Schaum. Es ist zunächst anzunehmen, daß infolge der Adsorption der Ölsäure in der Grenzfläche Trübe—Luft im Schaum eine Anreicherung an Ölsäure erfolgt, die zur Folge hat, daß σ im Schaum niedriger ist als in der Trübe und auch niedriger sein müßte als in dem lediglich Ölsäure enthaltenden Wasser, wenn keine Adsorption durch den Schwerspat erfolgen würde. Tatsächlich ist σ bei Zusatz von 50 und 100 g/t in Schaum auch niedriger als in der Trübe; bei weiterer Erhöhung der Ölsäuremenge kehren sich die Verhältnisse jedoch um, und σ im Schaum wird wesentlich höher als in der Trübe. Dieser zunächst überraschend erscheinende Befund ist darauf zurückzuführen, daß der Schwerspatgehalt im Schaum, je mehr Schwerspat mit steigenden Ölsäuremengen in denselben gelangt, wesentlich höher ist als in der Trübe, wo sich bei Beginn des Versuches stets das Verhältnis von Flüssigkeit zu Schwerspat wie 5 zu 1 verhält. Der verhältnismäßig größere Anteil an Schwerspat im Schaum verschiebt das Adsorptionsgleichgewicht in dem Sinne, daß mehr Ölsäure adsorbiert und somit σ erhöht wird. Der stärkere Anstieg im Schwerspatausbringen bei Zusatz von 750 g/t Ölsäure macht sich ebenso wie bei der Adsorption der Ölsäure in der Trübe auch bei ihrer Adsorption im Schaum deutlich bemerkbar, indem hier σ sogar höher wird als bei Zusatz von nur 500 g/t Ölsäure.

Die Adsorption der Ölsäure ist demnach an der Oberfläche des in der Trübe verbleibenden Schwerspates bei höheren Ölsäuremengen wesentlich geringer als an der Oberfläche des herausgeschwommenen Schwerspates. Infolge dieser verschieden starken Adsorption ist auch eine Berechnung der Dicke des Ölsäurefilms auf der Oberfläche der Schwerspatteilchen und daraus zu ziehende Schlüsse über die Richtung der Ölsäuremolekeln nicht möglich, wie sie N. A. Held und K. N. Samochwalov[5]) für die Adsorption von Natriumlaurat an Bariumsulfat durchgeführt haben, abgesehen davon, daß die Berechnung der Schwerspatoberfläche bei der weitgehenden Polydispersität desselben kaum durchführbar sein dürfte. Durch Extrapolation aus

[5]) N. A. Held und K. N. Samochwalov, Kolloid-Z. 72, 13 (1935).

den in Fig. 3 dargestellten Kurven ergeben sich die in Tabelle I angeführten Werte über die Adsorption der Ölsäure an der Oberfläche des Schwerspats in der Trübe bzw. im Schaum.

Tabelle I. Adsorption von Ölsäure, als 1proz. gewöhnliche Emulsion zugesetzt, an der Oberfläche des Schwerspats.

Zugesetzte Ölsäuremenge g/t	An der Oberfläche des Schwerspates in der Trübe adsorbierte Ölsäure		An der Oberfläche des $BaSO_4$ im Schaum adsorbierte Ölsäure	
	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure
50	28	56	20	40
100	54	54	40	40
250	63	25	163	65
500	93	19	340	68
750	375	50	615	82

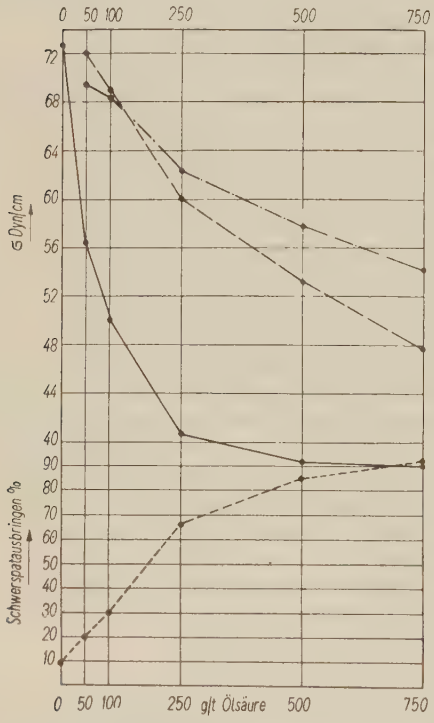

Fig. 4. Veränderung der Oberflächenspannung von Trübe und Schaum sowie Ausbringen an Schwerspat bei seiner Schwimmaufbereitung mit Ölsäure in 1proz. Ultraschallemulsion.

——— σ mit Wasser allein – – – – – – σ der Trübe
–·–·– σ des Schaumes ----- Schwerspatausbringen.

Bei der Schwimmaufbereitung des Schwerspats mit der durch Ultraschall emulgierten Ölsäure (Fig. 4) liegen die Verhältnisse grundsätzlich ähnlich wie bei der Schwimmaufbereitung mit der gewöhnlichen wässerigen Emulsion (Fig. 3). Die Adsorption der Ölsäure durch den Schwerspat in der Trübe ist hier jedoch von Anfang an viel stärker als bei der Behandlung mit der gewöhnlichen wässerigen Emulsion, was auf die auch in dem erhöhten Schwerspatausbringen zum Ausdruck kommende, bessere Zerteilung der Ölsäure zurückzuführen ist. Im Schaum liegen die σ-Werte bis zu 100 g/t Ölsäurezusatz wieder unter den σ-Werten der Trübe, um bei gesteigerter Ölsäuremenge und dem dadurch bedingten stark ansteigenden Schwerspatgehalt des Schaumes Werte zu erreichen, die wiederum über den σ-Werten der Trübe liegen. Die aus den Kurven abgelesenen absoluten und verhältnismäßigen Werte der Ölsäureadsorption zeigt Tabelle II.

Der Verlauf der σ-c-Kurve der Trübe bei der Schwimmaufbereitung mit 1proz. alkoholischer Ölsäurelösung (Fig. 5) sowie die daraus berechneten Werte für die Ölsäureadsorption (Tab. III) zeigen besonders anfangs, bis zu 250 g/t Ölsäurezusatz, eine fast restlose Adsorption der Ölsäure durch den Schwerspat, was bei dem schon bei geringen Zusatzmengen sehr hohen Schwerspatausbringen auch zu erwarten war. Die Oberflächenspannung im Schaum liegt hier lediglich

Tabelle II. Adsorption von Ölsäure, als 1proz. Ultraschallemulsion zugesetzt, an der Oberfläche des Schwerspats.

Zugesetzte Ölsäure g/t	An der $BaSO_4$-Oberfläche in der Trübe adsorbierte Ölsäure		An der $BaSO_4$-Oberfläche im Schaum adsorbierte Ölsäure	
	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure
50	47	94	41	82
100	88	88	86	86
250	212	85	219	88
500	425	85	455	91
750	613	82	685	91

bei Zusatz von 100 g/t Ölsäure höher als in der Trübe, in allen anderen Fällen dagegen unter derjenigen der Trübe. Der größte Anstieg im Ausbringen liegt zwischen 50 und 100 g/t, so daß der die Ölsäure adsorbierende Schwerspatgehalt des Schaumes bei 100 g/t verhältnismäßig am größten ist und somit σ hier höher wird als in der Trübe. Bei weiterer Erhöhung der Ölsäuremenge nimmt der für die eigentliche Schaumbildung zur Verfügung stehende Anteil der weitgehend durch den lösenden Alkohol verteilten Ölsäure wieder zu, so daß σ infolge der Anreicherung der Ölsäure im Schaumaustrag immer niedriger bleibt als in der Trübe.

Sehr viel geringer als bei der Schwimmaufbereitung mit der 1proz. Ölsäurelösung ist anfangs bei Verwendung der 10proz. alkoholischen Lösung (Fig. 6) der Unterschied zwischen der Oberflächenspannung der Trübe und derjenigen der wässerigen Ölsäurelösung allein, so daß auch die Adsorption der Ölsäure hier zunächst entsprechend niedrigere Werte erreicht (Tabelle IV). Das

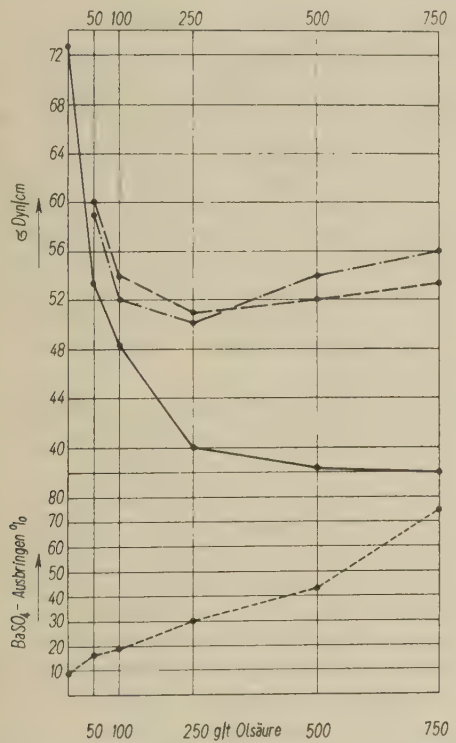

Fig. 5. Veränderung der Oberflächenspannung von Trübe und Schaum sowie Ausbringen an Schwerspat bei seiner Schwimmaufbereitung mit Ölsäure in 1 proz. alkoholischer Lösung.

——— σ mit Wasser allein
– – – – – – σ der Trübe
– · – · – · – σ des Schaumes
- - - - - - - - Schwerspatausbringen.

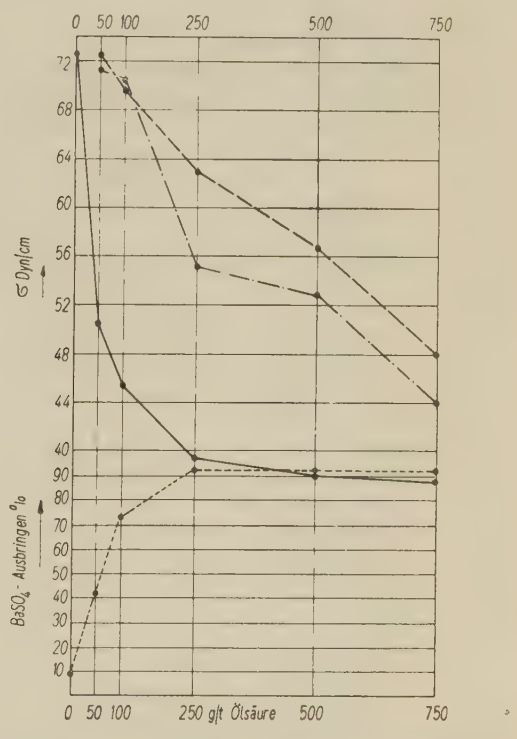

Fig. 6. Veränderung der Oberflächenspannung von Trübe und Schaum sowie Ausbringen von Schwerspat bei seiner Schwimmaufbereitung mit Ölsäure in 10 proz. alkoholischer Lösung.

——— σ mit Wasser allein
– – – – – – σ der Trübe
– · – · – · – σ des Schaumes
- - - - - - - - Schwerspatausbringen.

Tabelle III. Adsorption von Ölsäure, als 1proz. alkoholische Lösung zugesetzt, an der Oberfläche des Schwerspats.

Zugesetzte Ölsäure g/t	An der $BaSO_4$-Oberfläche in der Trübe adsorbierte Ölsäure		An der $BaSO_4$-Oberfläche im Schaum adsorbierte Ölsäure	
	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure
50	48	96	46	92
100	90	90	95	95
250	223	90	209	84
500	462	92	454	91
750	675	90	615	82

Tabelle IV. Adsorption von Ölsäure, als 10proz. alkoholische Lösung zugesetzt, an der Oberfläche des Schwerspates.

Zugesetzte Ölsäure g/t	An der $BaSO_4$-Oberfläche in der Trübe adsorbierte Ölsäure		An der $BaSO_4$-Oberfläche im Schaum adsorbierte Ölsäure	
	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure
60	20	40	19	38
100	50	50	37	37
250	175	70	165	66
500	437	87	450	90
750	690	92	705	94

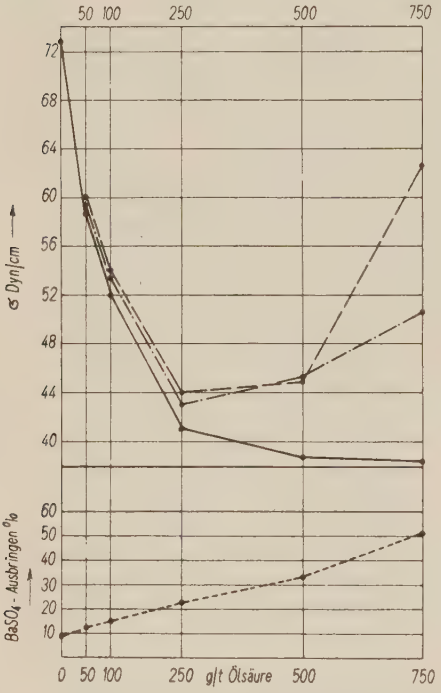

Fig. 7. Veränderung der Oberflächenspannung von Trübe und Schaum sowie Ausbringen an Schwerspat bei seiner Schwimmaufbereitung mit Ölsäure in 20proz. alkoholischer Lösung.

——— σ mit Wasser allein
– – – – – – σ der Trübe
–·–·–·– σ des Schaumes
-------- Schwerspatausbringen.

Schwerspatausbringen ist daher auch zunächst verhältnismäßig niedrig und erst mit seinem Anstieg steigt die Adsorption der Ölsäure in der Trübe sogar so stark, daß die σ-Werte der Trübe bei 500 und 750 g/t Ölsäurezusatz höher liegen als bei 250 g/t Ölsäure. Während die σ-Werte des Schaumes bei den geringen Mengen ausgebrachten Schwerspates bis zu 250 g/t Ölsäurezusatz niedriger liegen als in der Trübe, steigen sie bei weiterem Ölsäurezusatz und der erst jetzt einsetzenden verhältnismäßig hohen Schwerspatmenge, die in den Schaum gelangt, über die σ-Werte der Trübe.

Bei dem niedrigen Schwerspatausbringen mit 50—250 g/t der 20proz. alkoholischen Ölsäurelösung ist die Adsorption der Ölsäure an der Schwerspatoberfläche (Abb. 7) nur eine sehr schwache. Erst bei 500 g/t und noch mehr bei Zusatz von 750 g/t, wo das Ausbringen besonders stark zunimmt, wächst auch der adsorbierte Anteil der Ölsäure (Tabelle V) beträchtlich, so daß die σ-Werte von Trübe und Schaum wieder ansteigen. Lediglich bei Zusatz von 500 g/t liegt der σ-Wert des Schaumes hier etwas über dem der Trübe. In allen Fällen wird jedoch offenbar der größte Teil der Ölsäure für die eigentliche Schaumbildung verbraucht und nur ein verhältnismäßig geringer Teil steht für die Wirkung als Sammler zur Verfügung.

Noch ausgeprägter als bei Zusatz von 20proz. alkoholischer Ölsäurelösung werden die bespro-

Tabelle V. Adsorption von Ölsäure, als 20proz. alkoholische Lösung zugesetzt, an der Oberfläche des Schwerspates.

Zugesetzte Ölsäure g/t	An der $BaSO_4$-Oberfläche in der Trübe adsorbierte Ölsäure		An der $BaSO_4$-Oberfläche im Schaum adsorbierte Ölsäure	
	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure
50	6	12	4	8
100	13	13	10	10
250	40	25	25	10
500	300	60	305	61
750	715	95	625	82

chenen Verhältnisse bei Verwendung der 50proz. alkoholischen Ölsäurelösung, mit der selbst bei Zusatz von 500 g/t nur ein geringes Schwerspatausbringen (24 Proz.) erreicht wird. Die Veränderungen der Oberflächenspannung in der Trübe sind wieder bis zu 250 g/t Ölsäurezusatz nur sehr klein gegenüber den σ-Werten der gleichen nur mit Wasser vermengten Ölsäuremengen (Fig. 8). Bei 500 g/t nimmt die Adsorption der Ölsäure (Tabelle VI) langsam zu, um bei 750 g/t, wo auch das Ausbringen verhältnismäßig stark ansteigt, plötzlich sehr stark anzusteigen. Im Schaum liegen bis zu 250 g/t Ölsäurezusatz die σ-Werte nicht nur unter denen der Trübe, sondern sogar erstmalig unter denen der wässerigen Ölsäurelösung.

Die Schwimmaufbereitung mit Natriumoleat ergab schon bei Zusatz wesentlich niedrigerer Mengen als jener der Ölsäure ein beträchtliches Ausbringen an Schwerspat, so daß bei den Versuchen mit dem Natriumoleat lediglich 250 g/t als größte Zusatzmenge gewählt wurde. Es ergaben sich deutliche Unterschiede im Ausbringen bei Verwendung verschieden alter sowie auch verschieden konzentrierter Ausgangslösungen des Natriumoleats (Fig. 9). Die einprozentige Ausgangslösung zeigte zwei Stunden nach ihrer Herstellung (Kurve 1, Fig. 9) aus dem festen Natriumoleat ein geringeres Schwerspatausbringen als dieselbe Lösung nach zwei Tagen (Kurve 2, Fig. 9); auch nach vier Tage langem Altern der 1proz. Ausgangslösung wurden fast dieselben

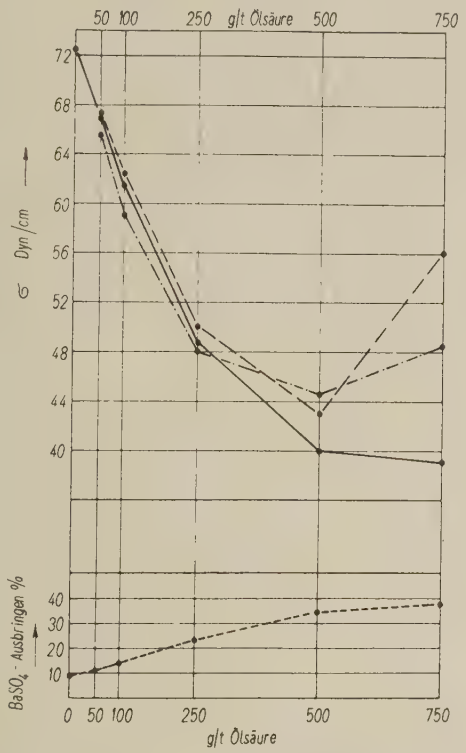

Fig. 8. Veränderung der Oberflächenspannung von Trübe und Schaum sowie Ausbringen von Schwerspat bei seiner Schwimmaufbereitung mit Ölsäure in 50proz. alkoholischer Lösung.

——— σ mit Wasser allein
– – – – – – σ der Trübe
– · – · – · – σ des Schaumes
- - - - - - - - Schwerspatausbringen.

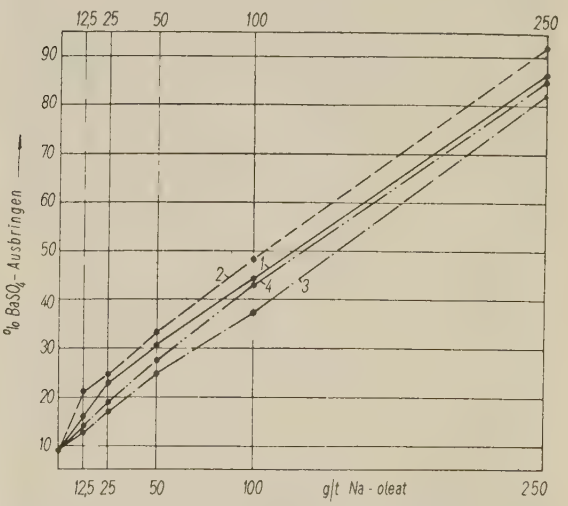

Fig. 9. Schwerspatausbringen bei seiner Schwimmaufbereitung mit Na-Oleatlösungen bei Zusatz von:

1 proz.	2 Stunden	alter Lösung	1 ———
1 proz.	2 Tage	„ „	2 – – – – – –
10 proz.	8 Stunden	„ „	3 – · – · – · –
10 proz.	4 Tage	„ „	4 – · · – · · –

Tabelle VI. Adsorption von Ölsäure, zugesetzt als 50proz. alkoholische Lösung, an der Oberfläche des Schwerspates.

Zugesetzte Ölsäure g/t	An der $BaSO_4$-Oberfläche in der Trübe adsorbierte Ölsäure		An der $BaSO_4$-Oberfläche im Schaum adsorbierte Ölsäure	
	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure	g/t	Proz. der zugesetzten Ölsäure
50	4	8	—	—
100	8	8	—	—
250	16	6	—	—
500	90	18	135	27
750	585	78	495	66

Werte erhalten wie bei der zwei Tage alten Lösung. Derselbe Einfluß des Alterns der Ausgangslösung auf das Ausbringen ergab sich bei der 10proz. Ausgangslösung des Natriumoleats, welche acht Stunden nach ihrer Herstellung (Kurve 3, Fig. 9) ein geringeres Ausbringen erbrachte als nach vier Tagen (Kurve 4, Fig. 9). Dabei lagen beide Kurven der 10proz. Ausgangslösung tiefer als diejenigen der 1proz. Ausgangslösung.

Auch der Verlauf der σ-c-Kurven der aus verschieden alten bzw. aus verschieden konzentrierten Ausgangslösungen hergestellten Natriumoleatlösungen (Fig. 10) läßt deutlich den Einfluß des Alterns und der Ausgangskonzentration erkennen. Die stärkste Erniedrigung der Oberflächenspannung zeigten die aus der einprozentigen zwei Tage alten Ausgangslösung gewonnenen Natriumoleatlösungen (Kurve 2, Fig. 10). Nach längerem Altern (Kurve 3, Fig. 10) der Ausgangslösung nimmt die Oberflächenspannung wieder höhere Werte an. Bei der 10proz. Ausgangslösung liegen die Verhältnisse umgekehrt, indem die 8 Stunden alte Ausgangslösung (Kurve 4, Fig. 10) eine viel stärkere Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorruft als die vier Tage alte Ausgangslösung (Kurve 5, Fig. 10). Auch bei höheren Konzentrationen der durch Verdünnen der ein- und zehnprozentigen Ausgangslösungen erhaltenen Natriumoleatlösungen wurden diese Unterschiede in der Erniedrigung der Oberflächenspannung beobachtet.

Diese Unterschiede im Ausbringen sowie in der Erniedrigung der Oberflächenspannung sind offenbar auf die verschieden weitgehende Zerteilung des Natriumoleates, je nach Alter und Konzentration der Ausgangslösungen, zurückzuführen. In der 1proz. Ausgangslösung ist nach den Versuchsergebnissen nach etwa zwei Tagen die weitgehendste Zerteilung des Natriumoleats erreicht. Nach längerem Stehenlassen findet offenbar bereits wieder eine Vereinigung der Oleationen bzw. -molekeln zu größeren Komplexen statt, so daß die Oberflächenspannung nicht mehr so stark erniedrigt wird. Hinzu kommt die im Laufe des Alterns zunehmende Hydrolyse des Oleats. Die dabei gebildete schwerlösliche Ölsäure erniedrigt die Oberflächenspannung weniger stark als das leicht lösliche und daher gut zerteilte Oleat und bewirkt infolge ihrer schlechteren Zerteilung auch ein niedrigeres Ausbringen.

Die schwächere Wirkung der 10proz. Ausgangslösung sowohl auf Ausbringen wie auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung erklärt sich ohne weiteres ebenfalls aus der schlechteren Zerteilung des Oleats in der konzentrierteren Ausgangslösung, in welcher die Neigung zur Bil-

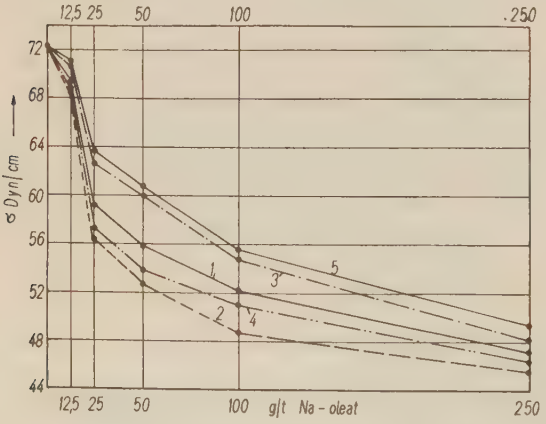

Fig. 10. Oberflächenspannung von Natriumoleatlösungen hergestellt durch Verdünnung.
1proz. Lösung 2 Stunden alt 1 ————
1proz. Lösung 2 Tage alt 2 – – – – – –
1proz. Lösung 4 Tage alt 3 – · – · – ·
10proz. Lösung 8 Stunden alt 4 – · · – · · –
10proz. Lösung 4 Tage alt 5 ————

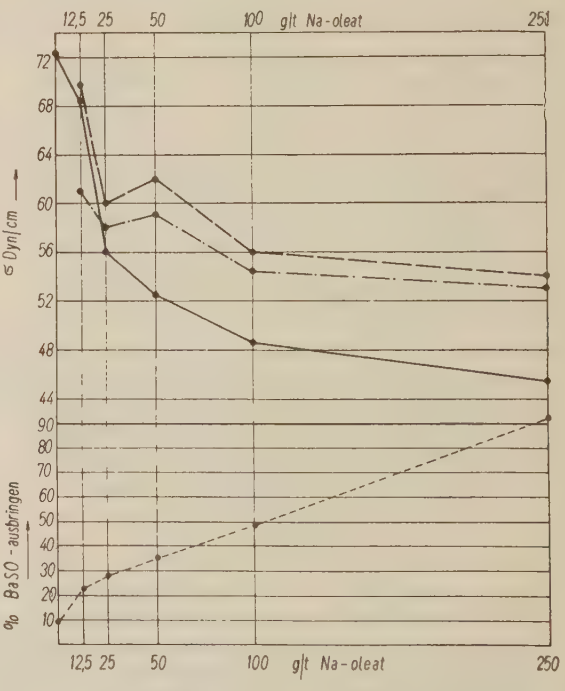

Fig. 11. Veränderung der Oberflächenspannung von Trübe und Schaum sowie Ausbringen an Schwerspat bei seiner Schwimmaufbereitung mit Natriumoleat in 1proz. 2 Tage alter Lösung.
———— σ im Wasser allein
– – – – – – σ der Trübe
– · · – · · – σ des Schaumes
– – – – – – – – Schwerspatausbringen.

Tabelle VII. Adsorption von Natriumoleat, zugesetzt als 1proz. zwei Tage alte Lösung, an der Schwerspatoberfläche.

Zugesetztes Na-Oleat g/t	An der $BaSO_4$-Oberfläche in der Trübe adsorbiertes Oleat		An der $BaSO_4$-Oberfläche im Schaum adsorbiertes Oleat	
	g/t	Proz.	g/t	Proz.
12,5	4	32	—	—
25	4	16	2	8
50	31	62	27	54
100	75	75	62	62
250	210	84	202	81

dung großer Mizellen naturgemäß viel größer ist als in der 1proz. Lösung.

Die Adsorption des Natriumoleats (Fig. 11, Tabelle VII) an der Schwerspatoberfläche verlief ähnlich wie die der Ölsäure. Bei geringerem Oleatzusatz wird die größte Menge des Oleats zur Schaumbildung verbraucht, so daß die Oberflächenspannung im Schaum niedriger wird als in der wässerigen Lösung allein. Bei weiterer Steigerung des Oleatzusatzes steigt mit dem Schwerspatausbringen auch die Adsorption an Schwerspat, so daß die Oberflächenspannung sogar nicht mehr abnimmt, sondern bei 50 g/t Oleatzusatz höher wird als bei 25 g/t. Die Werte der Oberflächenspannung bleiben im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Ölsäure im Schaum immer unter denen der Trübe. Auch bei den aus Oleatlösungen anderer Ausgangskonzentrationen sowie verschiedenen Alters ergaben sich grundsätzlich gleich verlaufende Kurven wie die auf Fig. 11 dargestellten.

Zusammenfassung.

Frühere Versuche, bei denen unter gleichbleibenden Bedingungen die Schwimmaufbereitung des Schwerspates und anderer Mineralien mit wasserunlöslichen Schwimmitteln untersucht wurde, ergaben, daß die Zerteilung der Schwimmmittel ihre im Ausbringen des Minerals zum Ausdruck kommende Wirksamkeit stark beeinflußt. Je besser die Zerteilung des benutzten Schwimmittels war, um so höher ist das Ausbringen. An einem Schwerspat wurden diese Beobachtungen unter Benutzung von Ölsäure und Natriumoleat in verschiedener Zerteilungsform weiter ausgedehnt, wobei in der Trübe und im ausgebrachten Schaum jeweils die Oberflächenspannung der filtrierten Lösung nach dem Ringabreißverfahren gemessen wurde. Aus den gemessenen Werten der Oberflächenspannung wurde durch Vergleich mit den Werten der Oberflächenspannung der lediglich die Ölsäure bzw. das Natriumoleat enthaltenden Lösungen die Adsorption der Ölsäure und des Oleats an der Schwerspatoberfläche berechnet.

Die Ölsäure wurde als gewöhnliche 1proz. wässerige Emulsion, als feinst verteilte 1proz. Ultraschallemulsion sowie in Form verschieden konzentrierter alkoholischer Lösungen zugesetzt. Je weitgehender die Zerteilung der Ölsäure im Wasser war, um so stärker wurde die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt. Die absolute und verhältnismäßige Menge der vom Schwerspat in der Trübe sowie im Schaum adsorbierten Ölsäure nahm in dem Maße zu, wie das Ausbringen an Schwerspat im Schaum anstieg. Auf diese Weise werden bei hohem Schwerspatausbringen die Werte für die Oberflächenspannung in der Trübe wie im Schaum oft trotz erhöhter Zusatzmenge an Ölsäure höher als bei Zugabe geringerer Mengen.

Das ist vor allem auch für die Betriebspraxis von Bedeutung, wo man stets ein hohes Ausbringen bei guter Ausnutzung des zugesetzten Sammlers erstrebt. Abgesehen von der Wirtschaftlichkeit einer möglichst vollständigen Ausnutzung des Sammlers durch seine weitgehende Adsorption an dem zu schwimmenden Mineral, ist es aus Gründen der Verunreinigungen der Gewässer, in welche die noch Reste der nicht adsorbierten Schwimmittel enthaltenden Abwässer von Filtern, Eindickern oder Absetzbehältern der Schwimmaufbereitungsanlagen fließen, oft notwendig, den Gehalt an Schwimmmitteln möglichst herabzusetzen, sofern die Abwässer nicht wieder in die Anlage zurückgeführt werden. Es zeigte sich, daß bei Zusatz von Schwimmittelmengen, die ein genügend hohes Ausbringen (von 90 Proz. und darüber) ergaben, nur verhältnismäßig geringe Mengen der Schwimmittel (10—20 Proz. der zugesetzten Menge) noch im Wasser gelöst vorliegen, der Rest ist vom Mineral adsorbiert. Es ist anzunehmen, daß diese, hier lediglich am Beispiel des Schwerspates bei seiner Schwimmaufbereitung mit Ölsäure und Natriumoleat festgestellten Ver-

hältnisse allgemein bei der Schwimmaufbereitung auftreten.

Die Adsorption der Ölsäure durch den Schwerspat im Schaum ist besonders in den Fällen groß, wo das Ausbringen an Schwerspat in Schaum stark ansteigt. Sie ist dabei häufig sogar stärker als in der Trübe, obwohl zunächst im reinen, schwerspatfreien Schaum die Konzentration der Ölsäure gegenüber der zurückbleibenden Lösung ansteigt. Nur in den Fällen, wo das Schwerspatausbringen sehr klein ist, wird die Oberflächenspannung des Schaumes infolge der Ölsäureanreicherung niedriger als in der reinen Lösung. Ist die Zerteilung der Ölsäure in der Trübe nur schlecht, so wird zunächst der Hauptanteil derselben für die Schaumbildung verbraucht und erst bei höheren Konzentrationen kommt die Sammlerwirkung der Ölsäure zur Geltung.

Bei der Schwimmaufbereitung des Schwerspates mit Natriumoleat wurden grundsätzlich ähnliche Beobachtungen gemacht. Hier erwies sich insbesondere das Alter und die Anfangskonzentration der benutzten Oleatlösungen als einflußreich sowohl auf das Ausbringen wie auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung der Trübe. Frische, nur wenige Stunden alte Oleatlösungen, erniedrigen die Oberflächenspannung weniger und erzielen ein geringeres Ausbringen als einige Tage gealterte Lösungen. Auch höher konzentrierte Ausgangslösungen erniedrigen die Oberflächenspannung weniger und bewirken ein schlechteres Ausbringen als verdünntere Ausgangslösungen. Diese Erscheinungen sind jedenfalls auf die von Zeit und Konzentration abhängige Hydrolyse und Komplexbildung des Oleates zurückzuführen. Für die Praxis erscheint es hiernach zweckmäßig, möglichst verdünnte und nicht zu frische Oleatlösungen der Schwimmtrübe zuzusetzen. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für andere Seifenlösungen.

Desensibilisierung durch Druck.

Von Lüppo-Cramer (Jena). (Eingegangen am 4. August 1937.)

(Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik.)

Neben der allgemein bekannten und in der photographischen Praxis gefürchteten schleiernden, d. h. schwärzenden Wirkung des scherenden Druckes auf die Halogensilberschichten beschrieb schon 1881 L. Warnerke[1]) auch eine umgekehrt gerichtete Wirkung des Druckes. Er schreibt: „Wurde eine Platte mit einem Stift, ohne die Gelatine zu schädigen, unter Druck beschrieben, danach belichtet und dann wieder in derselben Weise an einer anderen Stelle beschrieben, dann erschien das vor dem Belichten geschriebene hell auf einem dunkleren Hintergrunde, das nach dem Belichten geschriebene kam zum Teil gar nicht zum Vorschein oder dunkler als der Hintergrund."

Später wurde auch in einer wertvollen Arbeit von R. W. Wood[2]) beschrieben, daß sich die Wirkung des Druckes durch Licht und Röntgenstrahlen „umkehren" lasse, sich also wie eine Empfindlichkeitsverringerung verhalte. Hierzu vergleiche man auch die Untersuchungen des Verfassers[3]) über die anscheinenden Zusammenhänge zwischen der Druckwirkung und dem Clayden-Effekt und seinen Varianten, anderseits aber auch eine neuere Arbeit: „Clayden-Effekt und optimale Belichtung"[4]).

Auch R. E. Liesegang[5]) erhielt ähnliche Erscheinungen wie Warnerke bei den Scheuermarken der Entwicklungspapiere und betont, daß beide Arten von Druckwirkungen auch in der Praxis vorkommen. Mit den Liesegang'schen Beobachtungen befaßte sich dann ganz eingehend P. Wulff[6]). An Hand seiner Versuche, die auch durch die Mikrophotogramme von Mikrotom-Querschnitten belegt werden, beweist Wulff, daß es sich um zwei verschiedene topographisch übereinanderliegende Effekte handelt. Der schwarze durch die Scherung entstandene Strich liegt danach augenscheinlich an der äußersten Schichtoberfläche und die Entwickelbarkeit dürfte hier einfach auf eine mechanische Störung zurückzuführen sein, die das Bromsilber freilegt und dadurch der schützenden Gelatinedeckung beraubt. Der helle (vor der

[1]) L. Warnerke, Phot. Archiv **1881**, 120; zit. nach J. M. Eder, Photochemie, 3. Aufl. (Halle 1906), 397; Wortlaut zit. nach A. P. H. Trivelli, Z. wiss. Photogr. **6**, 243 u. 438 (1908).

[2]) R. W. Wood, Photographic Reversals on Spectrum Photographs", Astrophysical J. **17**, 371 (1903).

[3]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **1909**, 342; Das latente Bild (Halle 1911), 56.

[4]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **72**, 1 (1936).

[5]) R. Ed. Liesegang, Photogr. Ind. **1924**, Nr. 39, 832.

[6]) P. Wulff, Z. wiss. Photogr. **23**, 146 (1925).

Belichtung entstandene) Strich ist dagegen ein Tiefeneffekt, der sich durch die ganze entwickelte Schicht verteilt und eine Art Desensibilisierung darstellt. Wulff isolierte diesen Desensibilisierungseffekt dadurch von dem gewöhnlichen Druckschleier, daß er ein Blatt Zelluloid auf die Platte legte und durch dieses hindurch die Druckwirkung ausübte; so wirkte wohl der Druck auf das Bromsilber, doch wurde die Scherung abgefangen. Wie Wulff hervorhebt, dürfte es schwierig sein, für diese Desensibilisierung durch Druck eine Erklärung zu finden, er weist aber auf die Parallele hin, daß auch phosphoreszierende Körper durch Druck ihre Leuchtkraft weitgehend verlieren, wie Lenard gefunden hat.

Für das Verständnis jener eigenartigen Desensibilisierung durch Druck schienen mir anfänglich einige rein zufällige Beobachtungen einen Hinweis zu geben, die ich bei meinen Untersuchungen über schutzkolloidfreie Halogensilberschichten machte[7]).

Zur Entfernung der Emulsionsschichten vom Glase benutze ich in der Laboratoriumspraxis seit ca. 15 Jahren mit bestem Erfolg das 1922 von Fr. Limmer[8]) angegebene Verfahren mit Mattsalz (Ammoniumbifluorid), das in 1—2proz. kalter Lösung in wenigen Minuten infolge Anätzung des Glases dessen Zusammenhang mit den Gelatineschichten soweit lockert, daß man die Schicht ohne weiteres ablösen kann. Unter einigen hundert meiner Abfallplatten, die wahllos mit der Mattsalzlösung behandelt worden waren, fand sich nun neuerdings auch eine größere Anzahl von noch unentwickelten bindemittelfreien Jodsilberschichten und an mehreren von diesen wurde die außerordentlich auffallende Beobachtung gemacht, daß nach dem Abwaschen des Halogensilbers die mit dem Bleistift vorgenommenen Beschriftungen mit den Zahlen der Versuchsreihen usw. in völliger Schärfe und so fest auf dem Glas haften blieben, daß sie selbst einer kräftigen Bearbeitung mit einer Bürste standhielten. Die ursprünglich beschrifteten Stellen dieser Platten waren also vom Mattsalz nicht losgelöst worden; sie lagen deutlich erkennbar als gelbes Jodsilber erhaben auf dem Glase und konnten nur durch energische Bearbeitung mit einem harten Gegenstande entfernt werden. Die Gesamtheit der Erscheinungen erweckte zunächst den Eindruck, daß das Halogensilber infolge des Druckes beim Beschreiben undurchlässig für die das Glas anätzende Lösung geworden sei.

Weitere Versuche ergaben indessen, daß die durch die Beschriftung der bindemittelfreien Jodsilberplatten eingetretene große mechanische Widerstandsfähigkeit gar keiner Behandlung mit wässerigen Lösungen bedarf, um in die Erscheinung zu treten. Es genügt vielmehr, die Beschriftung mit einem rundgeschmolzenen Glasstabe, evtl. noch durch eine dünne Zelluloidfolie hindurch, vorzunehmen und dann die Platte kräftig mit einer trocknen Bürste zu bearbeiten, um die Druckbilder zu „fixieren". Es ist übrigens auch gleichgültig, ob die Platten einen Unterguß von Kautschuk oder Chromgelatine oder überhaupt keinen Unterguß trugen.

Das beigegebene Bild stellt, auf die Hälfte verkleinert, die auf dem Wege über das Diapositiv erhaltene Kopie einer solchen Platte dar.

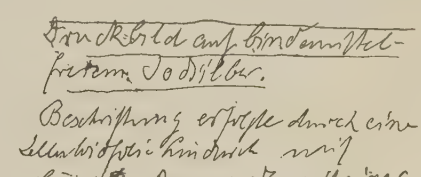
Druckbild auf bindemittelfreiem Jodsilber.
Beschriftung erfolgte durch eine Stahlspitze hindurch mit Stärke. Dann wurde mit einer trocknen Bürste das nicht Jodsilber abgerieben.
L.-C. 1927

Fig. 1

Man wird bei diesen Erscheinungen gerade beim Jodsilber vielleicht zunächst an die bekannte Dimorphie des Jodsilbers[9]) sowie an die Umwandlung auch des in Gelatine emulgierten gelben Quecksilberjodids in rotes durch Druck[10]) oder Zentrifugierung[11]) denken. Ferner wäre vielleicht auch die durch Druck eintretende reversible Farbenveränderung der Mischungen von Silberjodid mit Kupferjodür von Hellrot in Dunkelbraun[12]) zu berücksichtigen, die von G. Tammann und G. Veszi[13]) auch an den von

[7]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **78**, 344 (1937); **79**, 215 (1937); **80**, 72 u. 215 (1937); Z. wiss. Photogr. **36**, 156 (1937); Photogr. Korresp. **73**, 49 u. 111 (1937); Vortrag in der Fachgruppe Photochemie beim Reichstreffen der Deutschen Chemiker in Frankfurt a. M. 1937; Referat in Z. angew. Chem. **50**, 622 (1937).

[8]) Fr. Limmer, Photogr. Ind. **1922**, 533; Eder's Handb. d. Photogr. Bd. III, 2 (Halle 1930), 312.

[9]) Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverfahren in Eders Handb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 556 u. 761.

[10]) Lüppo-Cramer, Grundlagen usw. S. 79.

[11]) A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard, Silver Bromide Grain, Kodak-Monographien Bd. 1 (Rochester, N.Y. 1921), 62.

[12]) Lüppo-Cramer, Grundlagen usw. S. 560.

[13]) G. Tammann und G. Veszi, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 46 (1927).

mir hergestellten in Gelatine emulgierten Präparaten als Temperatureffekt nachgewiesen wurde. Indessen bedarf es kaum dieser Analogien, da genau dieselben Druckbilder wie beim Jodsilber auch auf bindemittelfreiem Brom- und Chlorsilber erhalten werden konnten. Es handelt sich also bei dieser Wirkung des Druckes auf die Silberhaloide ganz allgemein um eine Zusammenpressung zu kompakteren Gebilden. Damit schien aber auch der Übergang zu unserem Thema, der „Desensibilisierung durch Druck", wieder gegeben.

Nach den vor kurzem in dieser Zeitschrift[14]) erschienenen Mitteilungen über Synäresis-Erscheinungen beim Jodsilber unterliegt nämlich das frisch hergestellte, aber lufttrockene bindemittelfreie Jodsilber schon sehr bald einer freiwilligen weiteren Innenschrumpfung, die in wenigen Tagen so weit geht, daß seine ursprüngliche Lichtempfindlichkeit praktisch verloren geht. Daß aber ein solches Zusammentreten der Primärteilchen zu kompakteren Gebilden durch mechanischen Druck besonders weitgehend gefördert werden kann, ist nun wohl ohne weiteres verständlich und erscheint wohl durch die oben beschriebenen Beobachtungen schon erwiesen. Die relativ geringe Lichtempfindlichkeit des dem Druck ausgesetzten Halogensilbers ließ sich hier auch überzeugend direkt nachweisen. Platten mit bindemittelfreiem Bromsilber, das 3 Proz. Jodsilber enthielt, wurden unter Zwischenlegung eines Zelluloidblattes von 40 μ Dicke mit einem Glasstabe beschrieben und alsdann unter dem Graukeil belichtet und im schwach alkalischen Metol hervorgerufen. Der nicht beschriebene Grund der Plattenfläche ergab dabei (nach dem Fixieren gemessen) Schwärzungen bis zu 1,5, während die gedrückten Stellen (vor dem Fixieren) (makroskopisch) fast unverändert geblieben waren und nur bei mikroskopischer Betrachtung auf dem hellen Bromsilber einzelne Silberteilchen erkennen ließen. Das bindemittelfreie Bromsilber schien nach diesen Ergebnissen also tatsächlich durch den in seiner Wirkung auf die Struktur direkt erkennbaren Druck in hohem Maße „desensibilisiert" zu werden. Doch erwies sich dieser Schluß bei weiterer Untersuchung als unzulässig, denn es stellte sich heraus, daß man bei dem zuletzt beschriebenen Versuch die Reihenfolge der Einwirkungen auch umkehren kann, d. h. wenn man die Platte zuerst belichtet und dann dem Drucke aussetzt, erhält man genau dasselbe Resultat. Die Wirkung des Drukkes kann also in diesem Falle nur als eine Verhinderung der Entwicklungsfähigkeit gedeutet werden, und eine Anwendung der Befunde auf die Verhältnisse bei der „Desensibilisierung" der gewöhnlichen Trockenplatte ist deshalb unzulässig, weil hier ja die Reihenfolge der Einwirkungen von entscheidender Bedeutung ist.

Die gewöhnlichen Photoplatten unterscheiden sich nun dadurch wesentlich von den bindemittelfreien Schichten, daß sie Reifungskeime enthalten, auf denen ja ihre hohe Lichtempfindlichkeit beruht. Es fragt sich nun, ob nicht gerade diese Keime von entscheidender Bedeutung auch für die „Desensibilisierung" durch Druck sind.

Schon um 1880 hat Carey Lea[15]) gezeigt, daß sein kolloides Silber durch die geringsten Druckwirkungen in weißes, d. h. kompakteres Silber umgewandelt wurde. So sagt er u. a.:

„Das goldgefärbte Silber in seiner ursprünglichen Form geht leicht in Weiß über: jede Berührung, jede Reibung bewirkt seine Veränderung. Wenn das Papier, auf welches die Schicht gestrichen wurde, gefaltet wird, sieht man das Silber an den gefalteten Stellen schon grau."

Dieser leichten Umwandlung des kolloiden Silbers in weniger disperses durch Druck entsprechend fand nun der Verfasser im Jahre 1909[16]), daß auch die synthetisch durch gemeinsame Ausflockung der Hydrosole von Halogensilber und Silber und darauffolgende Peptisierung gewonnenen farbigen Photohaloid-Gelatineschichten durch den Druck direkt sichtbar verändert werden, indem die in ihnen enthaltenen roten, violetten oder blauen Silberteilchen trotz ihres Einschlusses im Halogensilber durch Druck in ein helles Grauweiß, also auch in eine kompaktere Form des Silbers übergehen.

Man kann demnach wohl annehmen, daß auch die Reifungskeime in den gewöhnlichen photographischen Schichten durch den Druck in eine weniger disperse Form übergeführt werden. Dadurch könnte aber sehr wohl auch ihre katalytische Wirkung beim Belichtungsprozeß und damit die Empfindlichkeit der Platte verringert werden, wenn man auf sie vor der Belichtung einen Druck ausübt. Erfolgte aber die Belichtung vor dem Druck, so hatten die Reifungskeime bereits ihre Aufgabe erfüllt, und es ist immerhin denkbar, daß in diesem Falle eine nachträgliche Veränderung der Reifungskeime durch den Druck keine merkliche Wirkung mehr auf die Gestaltung des Entwicklungsprozesses ausüben kann.

[14]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **80**, 72 (1937).

[15]) Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer (Dresden 1908), 99, 106, 110.

[16]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **1909**, 427.

Was die für die Praxis wichtige Frage anlangt, welche Vorbeugungsmaßregeln man gegen ein allzu leichtes Auftreten des „Friktionsschleiers" schon bei der Fabrikation treffen kann, so bietet nach den Untersuchungen von R. Garriga[17]) bei Entwicklungspapieren schon ein relativ großer Gehalt der Emulsionen an Gelatine genügende Gewähr für das Ausbleiben der Scheuermarken. Nach W. Rahts und A. Schilling[18]) nimmt mit der Steigerung der Lichtempfindlichkeit auch die Empfindlichkeit der Emulsionen gegen die Verschrammungen der Oberfläche zu, so daß sich mit der Zeit die Notwendigkeit herausstellte, die Films gegen die beim Durchspulen durch die Kamera fast zwangsläufig auftretenden mechanischen Verletzungen zu schützen. Man erreichte dies durch Anbringung einer dünnen Gelatineschutzschicht über der Emulsion[19]). Da nun aber nach den mitgeteilten Ergebnissen von Wulff, die auch der Verfasser bestätigt fand, eine solche Schutzschicht nur gegen die eine Art des Druckschleiers, nämlich den scherenden Druck, schützen kann, so bleibt die Fähigkeit der Emulsion zur „Desensibilisierung" durch Druck allerdings auch bei den photographischen Materialien bestehen, die mit einer Schutzschicht versehen sind. Die hierauf beruhenden hellen, vor der Belichtung entstehenden Schrammen scheinen aber nach eigenen und fremden Beobachtungen bei weitem nicht so leicht aufzutreten wie der gewöhnliche Druckschleier.

[17]) R. Garriga, zit. nach Eders Handb. d. Phot. Bd. III, 1 (Halle 1930), 432.
[18]) W. Rahts und A. Schilling, Agfa-Veröff. Bd. III, 160 (1933).
[19]) Vgl. auch Eders Handb. d. Phot. Bd. III, 1 (Halle 1930), 433.

Zusammenfassung.

Außer der die photographische Schicht schwärzenden Wirkung des scherenden Druckes ist eine reine Druckwirkung ohne Scherung bekannt, die sich in einer Empfindlichkeitsverringerung des unbelichteten Halogensilbers äußert. Es scheint sich hier um eine mechanische Wirkung des Druckes auf die Reifungskeime zu handeln, die ebenso wie kolloides Silber und die synthetisch gewonnenen Photohaloide durch den Druck in ihrem Dispersitätsgrade verringert werden und infolgedessen bei der Belichtung weniger wirksam sind als zuvor.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Neuere Arbeiten über Aerosole 1934—1936 (Staub, Rauch, Nebel).

Von W. L. H. Moll.

(Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts, Leipzig.)

Bekanntlich wurde in der Kolloid-Z. 1, 332 (1906) vor 30 Jahren von Wo. Ostwald zum ersten Male darauf hingewiesen, daß es neben flüssigen und festen dispersen Systemen auch solche mit gasförmigem Dispersionsmittel gibt. Seit dieser Zeit ist das Gebiet der „Aerosole", wie diese Systeme später wohl von Gibbs zuerst genannt wurden, von zahlreichen Forschern bearbeitet worden, und zwar in den letzten Jahren mit immer steigendem Interesse. Auch die angewandte Seite der Aerosolforschung z. B. in der Meteorologie, aber auch in der Technik der Rauch- und Staubbekämpfung hat eine reichhaltige Entwicklung erfahren. Es ist von historischem Interesse, daß auch die erste Arbeit „Über die Anwendung der thermodynamischen Theorie der dispersen Systeme auf Hydrometeore" von P. Pawlow in Kolloid-Z. 8, (138 1911) erschien.

In vorliegendem Bericht werden die wissenschaftlichen Untersuchungen über Aerosole der Jahre 1934—1936 und ihre wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt. Eine Übersicht über die Arbeiten vor 1934 enthalten die Monographien von A. Winkel und G. Jander (200), R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson (197), Gibbs (220) und von H. Freundlich (61).

Eine Übersicht über die neuesten Untersuchungen geben die Arbeiten von O. Brandt (23), H. Remy (160), R. Whytlaw-Gray (195), A. Winkel (198) und W. Witt (202). Einen Querschnitt durch die jetzige Aerosolforschung bilden die Vorträge der Faraday Society im April 1936 über das Thema „Disperse Systeme in Gasen; Staub, Rauch und Nebel" (211).

Die Gliederung des Stoffes geschah in der Weise, daß im ersten Teil die allgemeineren wissenschaftlichen Untersuchungen behandelt wurden in der Reihenfolge: 1. Allgemeine Eigenschaften der Aerosole, 2. Herstellung, 3. Analyse (Teilchenzahl, -konzentration, -größe, elektrische und optische Eigenschaften), 4. Koagulation (im Schwerefeld, elektrischem, akustischem und thermischem Feld). Absorption von Nebeln in Flüssigkeiten.

Der zweite Teil enthält die Ergebnisse der angewandten Wissenschaften (unter Ausschluß der Patentliteratur): 1. Meteorologie. 2. Der Staub in der Atmosphäre, Staubanalyse. 3. Der Staub in der Industrie (verschiedene Industrien, Rauchgase, Staubexplosionen, Gasreinigung). 4. Vernebelungsstoffe. Filter.

Die Einreihung der Arbeiten geschah nach den Hauptgesichtspunkten, unter denen sie erfaßt wurden. Inhaltlich überschneiden sie sich häufig, mehrere Arbeiten müssen daher an verschiedenen Stellen erwähnt und gesucht werden.

I. Allgemeine wissenschaftliche Untersuchungen über Aerosole.

1. Allgemeine Eigenschaften.

Aerosole sind disperse Systeme, bestehend aus einem Gas als Dispersionsmittel und festen oder flüssigen Teilchen als dispersem Anteil. Eine obere Grenze der Teilchengröße, die sonst in der Kolloidchemie mit 0,5 μ gesetzt wird, soll hier auf einige μ heraufgesetzt werden (211). Eine allgemein anerkannte Definition der verschiedenen Arten von Aerosolen (z. B. Rauch, Nebel) steht noch aus (200), auf eine besondere Vielfältigkeit von Ausdrücken stößt man in der englischen Literatur (211). Als Dispersionsmittel dient Luft, andere Gase oder Dämpfe sind wenig untersucht (188). Der disperse Anteil ist meist schwerflüchtig, über die besonderen Verhältnisse bei der Untersuchung leichtflüchtiger Teilchen siehe Teil II, Kapitel 1 (Meteorologie).

Ein charakteristisches Kennzeichen der Aerosole ist ihre geringe Stabilität. Während beispielsweise ein wässeriges Sol monatelang unverändert bleiben kann, koaguliert z. B. ein Rauch in wenigen Stunden von selbst. Das hat seinen Grund in den physikalischen Unterschieden der Dispersionsmittel. Luft ist etwa 800mal leichter und 70mal weniger viskos als Wasser. Die Beweglichkeit der Teilchen infolge der Brownschen Molekularbewegung und die Zahl der Zusammenstöße ist daher bedeutend größer. Dazu kommt noch ein weiterer, grundsätzlicher Unterschied gegenüber den Hydrosolen: Jeder Zusammenstoß der Teilchen führt zu einem Aneinanderhaften, in der Folge zur Koagulation (64). Während in Hydrosolen die Teilchen durch eine Solvathülle oder eine elektrische Ladung geschützt werden, verhalten sich die Aerosole anders. Die Teilchen koagulieren von selbst und sedimentieren rasch bei einer bestimmten Größe. Die meisten Untersuchungen wurden mit Teilchen von einem Durchmesser 0,1 bis 1 μ ausgeführt. Eine obere Grenze mit einigen μ ist durch die rasche Sedimentation gegeben. Eine untere Grenze von etwa 0,01 μ ist bedingt durch die ungenügende Lichtstärke des Ultramikroskops und die hohe Beweglichkeit der Teilchen. Das allgemeine Verhalten der Aerosole ist in erster Näherung unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung.

2. Herstellung von Aerosolen.

Zu kolloiden Dimensionen gelangt man auf zwei Wegen. Man kann Moleküle durch physikalische oder chemische Kondensationsmethoden aggregieren. Anderseits erhält man durch Zerteilung von kompaktem Material ebenfalls kolloide Systeme. Für wissenschaftliche Untersuchungen werden meist Kondensationsverfahren angewandt, da sie höher disperse und gleichteilige Sole ergeben.

Von den physikalischen Methoden sei zunächst die Nebelbildung durch plötzliches Abkühlen gesättigter Dämpfe mittels adiabatischer Expansion erwähnt. Bekannt wurde diese Methode durch die Nebelkammer von C. R. T. Wilson, der auf diese Weise Gasionen sichtbar machte. Will man ein gleichteiliges, hochdisperses Sol herstellen, so muß man die Keimbildung durch zufällige Verunreinigungen wie Staub, Luftionen, die überall vorhanden sind, verhindern. In diesem Fall kann man hohe Übersättigungen erhalten, schlagartig setzt dann gleichzeitig im ganzen Raum die Bildung einer großen Zahl von Keimen ein, die zu gleichgroßen Teilchen heranwachsen. Die Keimbildung ist allein abhängig von den physikalischen Konstanten des dispersen Anteils, insbesondere des Übersättigungsgrades und der Oberflächenspannung. Die Theorie dieser Erscheinung stammt von Volmer (189). Sie konnte von H. Flood und anderen Mitarbeitern bestätigt werden für die Nebel von Wasser, verschiedene Alkohole, Nitromethan, Äthylazetat (9, 189), Äthylalkohol—Wasser-Gemische (58), D_2O-Dampf (59). Auf diese Weise erhält man gleichteilige Nebel, jedoch nur von wenigen, leichtflüchtigen Stoffen.

Eine weitere ideale Methode ist die Bildung eines Aerosols durch eine photochemische Reaktion. G. Jander und A. Winkel (120) erzeugten Ferrioxyd-Rauch durch Belichten von Eisenpentakarbonyl-Dampf bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff. J. Harms und G. Jander (93) erhielten ein gleichteiliges Sol durch Belichten von Dimethylquecksilber. Ein weiteres bekanntes Beispiel ist die Belichtung von feuchtem Chlor.

In der Mehrzahl wendet man Kondensationsverfahren an, die theoretisch weniger ideal sind, aber doch brauchbare Sole ergeben. Häufig verfährt man folgendermaßen: Die zu dispergierende Substanz, z. B. Arsentrioxyd (199) oder ein Mineralöl (73) wird in einem elektrischen Ofen erhitzt, der Dampf mit überhitzter Luft in einen großen Raum mit kalter Luft eingeblasen. Bei Abkühlung des Dampfes tritt Kondensation ein. Eine Aerosolbildung durch chemische Methoden wird häufig so ausgeführt: Zwei reaktionsfähige Gase, z. B. Ammoniak und Chlorwasserstoff oder Wasserdampf und Schwefeltrioxyd (68, 69, 45) strömen in verdünntem Zustand mit möglichst großer Geschwindigkeit in eine Mischkammer und sofort darauf in ein großes Luftvolumen. Um ein gleichteiliges Sol nach den letzten zwei Methoden zu erhalten, muß die Keimbildungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Geschwindigkeit des Weiterwachsens der Teilchen groß sein.

Durch Verbrennen von Metallen erhält man Nebel von Eisenoxyd (34), Kadmiumoxyd (196), Magnesiumoxyd (198).

Nebel entstehen häufig beim Einleiten von reaktionsfähigen Gasen wie Schwefeltrioxyd, Ammoniak, Chlorwasserstoff in Wasser oder Lösungen (8, 107, 162).

Einen Überblick über die Eigenschaften von Aerosolen in Abhängigkeit von ihren Herstellungsmethoden geben K. E. Stumpf und G. Jander (185).

Über den Einfluß von Beimengungen auf die Stabilität von Aerosolen gehen die Meinungen auseinander. Whytlaw-Gray (195), A. Winkel und G. Jander (200) und andere Forscher beobachteten keine stabilisierende Wirkung von Zusätzen. Anderseits fanden verschiedene russische Forscher, daß die Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen in einem engen Konzentrationsgebiet stabilisierend wirken (171, 180, 188). Einige vertreten sogar die Ansicht, daß die Anwesenheit von Stabilisatoren eine notwendige Voraussetzung für die Existenz von Aerosolen ist (2). Die Sorption von Gasen und Dämpfen untersucht A. Krassilschikow (117).

Dispergierungsverfahren wendet man meist nur in der Technik an. Flüssigkeiten werden durch Düsen zerstäubt, ebenso feste Stoffe im geschmolzenen oder

gelösten Zustand (200). Über Nebelbildung an Flüssigkeitsoberflächen durch Ultraschallwellen berichtet K. Söllner (178).

3. Analyse der Aerosole.

Die meisten Untersuchungen über Aerosole wurden mit dem Mikroskop, insbesondere dem Ultramikroskop ausgeführt (155, 169).

Ein weiteres unentbehrliches technisches Hilfsmittel ist die Anwendung von mikrophotographischen und kinematographischen Verfahren (201, 28).

Die Analyse der Aerosole beginnt mit der Bestimmung der Teilchenzahl. Häufig wird folgende Methode angewandt: Unter einem Ultramikroskop werden in bestimmten Zeitabständen die Teilchen gezählt, die sich gerade im Gesichtsfeld befinden. Aus einer größeren Zahl Beobachtungen bildet man den Mittelwert. Das Gesichtsfeld wird zweckmäßig durch optische (200) oder mechanische Anordnungen (197) begrenzt. Man erhält so eine Zählkammer von bestimmten Dimensionen. Aus dem Verhältnis dieses Volumens und des Gesamtvolumens errechnet man die Gesamtzahl der Teilchen. Whytlaw-Gray und Mitarbeiter (196) arbeiteten folgendes Verfahren aus: Aus dem Untersuchungsraum werden Proben entnommen mit einer Zelle, die aus einem Rahmen und zwei Glasplatten besteht. Der Rauch sedimentiert auf der unteren Glasplatte und wird unter dem Ultramikroskop ausgezählt.

Aus der Teilchenzahl und der Gesamtkonzentration, die man aus der angewandten Substanzmenge oder aus dem Sedimentgewicht oder auch durch Abfiltrieren erhalten kann, läßt sich nun die mittlere Teilchengröße errechnen. Nephelometrische Methoden, also die Bestimmung der Lichtabsorption eines Nebels, geben ebenfalls einen Mittelwert. Nach Hiedemann (27) ist unter bestimmten Voraussetzungen die Lichtextinktion umgekehrt proportional der Teilchengröße.

Will man sich aber nicht mit einem Mittelwert begnügen, sondern die tatsächliche Größenverteilung kennen, die zuweilen entscheidend für das Verhalten eines Sols ist, so muß man andere Methoden anwenden. Eine kritische und systematische Übersicht über eine große Zahl von Verfahren zur Bestimmung der Teilchengröße gibt N. Fuchs (66). Es genügt daher, hier die wichtigsten Methoden kurz zu besprechen.

Ein exaktes Verfahren ist die Bestimmung des Durchmessers aus der Fallgeschwindigkeit nach der Gleichung von Stokes. Da man die Luft hier nicht als Kontinuum betrachten darf, berücksichtigt Cunningham in einem Zusatzglied die freie Weglänge der Gasmoleküle:

$$V = 2/9\, r^2 g \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{\eta} (1 + A\, l/r)\,.$$

V = Fallgeschwindigkeit,
r = Radius,
$d_{1,2}$ = Dichte des Teilchens, des Gases,
η = Zähigkeit des Gases,
l = freie Weglänge der Gasmoleküle,
A = 1,63.

In die Gleichung geht die Dichte der Teilchen ein. Diese darf nur im Fall von Flüssigkeitströpfchen der Dichte der kompakten Masse gleichgesetzt werden, feste Stoffe geben in der Regel lockere Aggregate, deren Dichte zehnmal kleiner sein kann (über weitere Korrekturen siehe 67).

H. S. Patterson und W. Cawood (150) vergleichen photometrisch die Helligkeit der sedimentierten Teilchen mit Teilchen von bekanntem Durchmesser. Sie bestimmen ferner ihre Größe mit Hilfe einer Lehre. L. V. Radushkevich (156) läßt Nebel laminar durch Kapillaren strömen. Ein gewisser Prozentsatz der Teilchen diffundiert zur Kapillarwandung und wird dort festgehalten. Nach Townsend berechnet er aus den Versuchsdaten den Diffusionskoeffizienten und den Durchmesser. Leichtflüchtige Nebeltröpfchen läßt N. Fuchs (65) auf einer Ölfläche sedimentieren. Durch die Einbettung der Teilchen in eine inerte Flüssigkeit wird ihre Flüchtigkeit stark herabgesetzt und so ihre mikroskopische Ausmessung ermöglicht. Sehr kleine Teilchen lassen sich auch mit Röntgenstrahlen (37, 51) oder mit Elektronenstrahlen (56) bestimmen. Ouang Te-Tchao (187) gibt einen zahlenmäßigen Vergleich verschiedener Bestimmungsmethoden.

Außer der Teilchenzahl und der Teilchengröße ist für das Verhalten von Aerosolen ihre elektrische Ladung wichtig, wenn sie auch nicht die Bedeutung hat wie bei Hydrosolen. Eine geringe Ladung stammt häufig von der Anlagerung von Luftionen her, die dauernd durch kosmische und irdische Strahlungen entstehen. Auch bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erhält man positiv und negativ geladene Teilchen in gleicher Zahl. Mit Hilfe von radioaktiven Präparaten oder durch die Spitzenentladung hochgespannter Elektroden kann man einsinnig geladene Sole erhalten, wenn man die an der Gegenelektrode entstehenden Ionen abführt (71). Die Stabilität der Aerosole wird durch die Aufladung wenig beeinflußt (200). In Systemen mit zweisinnig geladenen Teilchen wird die Koagulation etwas beschleunigt. Über das Verhalten von einsinnig geladenen Solen gehen die Befunde der verschiedenen Autoren auseinander. Offenbar bewirkt die Aufladung eine elektrische Zerstreuung der Teilchen. Die Zahl der wirksamen Zusammenstöße nimmt ab, die Gesamtzahl aber zu. Teilchen mit verschieden hoher Ladung induzieren sich, dazu kommen elektrische Bildkräfte der Gefäßwandung. Im Endeffekt ergibt sich wieder eine Beschleunigung der Koagulation, jedenfalls bei Laboratoriumsversuchen. Die Verhältnisse in der Atmosphäre liegen anders (siehe II, 1).

Die Bestimmung der Ladung der Teilchen erfolgt in einer ähnlichen Versuchsanordnung, wie sie Millikan zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums benutzte. Die geladenen Teilchen fallen senkrecht in einer ultramikroskopischen Kammer und werden gleichzeitig nach Wells und Gerke von einem waagerechten Wechselfeld zu Oszillationen angeregt. Die Auswertung der kinematographisch aufgenommenen Zickzack-Kurve ergibt die Größe der Teilchen und ihre Ladung. Bei der Berechnung fällt die undefinierte Dichte heraus, auf diese Weise kann man also auch die Größe von festen Teilchen bestimmen. Die Messung sehr kleiner Teilchen ist in einem starken elektrischen Felde möglich, die Störung durch die Brown'sche Bewegung fällt hier weg. Eine Anzahl Arbeiten über die Zusammenhänge zwischen Teilchengröße, Ladung und Stabilität der Aerosole stammt von N. Fuchs und Mitarbeitern (62, 70, 71, 72, 73, 169).

Von optischen Eigenschaften künstlicher Nebel wurde untersucht ihre Durchlässigkeit für sichtbares Licht (112, 113, 145), für Ultrarot (134) und für Wärmestrahlen (105). H. von dem Borne (18) mißt das Streulicht und seine Polarisation und gibt eine Theorie der Erscheinung.

4. Koagulation von Aerosolen.

Die Koagulation der Aerosole erfolgt von selbst. Sie befolgt nach Whytlaw-Gray (195) ein einfaches Gesetz:

$$1/n_2 - 1/n_1 = K(t_2 - t_1)$$

$$K = \frac{4}{3}\,\frac{RT}{\eta N}(1 + A\,l/r).$$

Darin bedeutet: n_1 und n_2 die Zahl der Teilchen im ccm zur Zeit t_1 und t_2 seit der Bildung des Systems, k = Koagulationskonstante, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, N = Avogadro'sche Zahl, η = Zähigkeit des Mediums, l = freie Weglänge der Moleküle, r = Radius der Teilchen, A = Konstante. Es ergibt sich eine vollständige Übereinstimmung mit einer Gleichung von Smoluchowski, die dieser für die rasche Koagulation von Hydrosolen aufgestellt hatte. Nur enthält die Koagulationskonstante ein Zusatzglied, das die freie Weglänge der Gasmoleküle berücksichtigt. Der Koagulationsprozeß ist also unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Teilchen, dagegen abhängig von ihrer Größe, ihrer Größenverteilung und ihrer Gestalt. W. R. Harper (94, 95) diskutiert die Voraussetzungen der Theorie, ebenso N. Fuchs (63).

Eine Anzahl experimenteller Untersuchungen bestätigt die Richtigkeit der Gleichung (197, 194, 35, 156).

Streng richtig ist sie freilich nur für kugelförmige Aggregate, z. B. für Flüssigkeitströpfchen, sie gilt aber auch für lockere Aggregate, wie sie Ferrioxyd bildet, noch annähernd. Besondere Komplikationen treten auf, wenn die Teilchen elektrische oder magnetische Momente besitzen, wie D. Beicher und A. Winkel zeigten (10). Die Kohäsion zwischen den Rauchteilchen diskutiert R. S. Bradley (21).

Besonderes Interesse wird neuerdings der Koagulation von Aerosolen im akustischen Feld entgegengebracht. Während in wässerigen Suspensionen oder Emulsionen eine Dispergierung infolge hydrodynamischer Kräfte, insbesondere der Kavitation bewirkt wird (178), findet in einem Aerosol eine rasche Koagulation statt, in Bruchteilen einer Sekunde wächst der Durchmesser der Teilchen um das Mehrhundertfache. Besonders ausführlich wurde dieser Effekt außer von englischen Forschern (1, 148) von E. Hiedemann und seinen Mitarbeitern O. Brandt und H. Freund untersucht (22, 24, 25, 26, 27, 28, 100). Die Schallwellen werden durch Magnetostriktion oder einen Hartmann'schen Luftstrahlgenerator erzeugt. Als besonders wirksam erwiesen sich die Frequenzen von 5—50 Kilohertz. Bei höheren Frequenzen können die Teilchen den Schwingungen nicht mehr folgen, bei kleineren haben alle Teilchen etwa dieselbe Amplitude. Nur in einem mittleren Gebiet werden verschieden große Teilchen verschieden stark beschleunigt, die Folge ist eine Erhöhung der Zahl der Zusammenstöße, eine rasche Koagulation. Für jede Teilchengröße gibt es eine Frequenz der maximalen Koagulation, maßgebend ist die Beziehung $r^2 \cdot \nu$ (r = Radius der Teilchen, ν = Frequenz). Kleinere Teilchen werden also erst bei höheren Frequenzen gefällt und umgekehrt. Hinsichtlich der Theorie muß auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Die Untersuchung der Koagulation in Abhängigkeit von der Temperatur ergab einen neuartigen Effekt: Um einen heißen Körper bildet sich eine vollkommen staubfreie Zone, die z. B. bei 200° C die Stärke von 1 mm erreicht (133, 36, 190). Dieser Effekt wurde zu einer Analysenmethode ausgebaut zur Bestimmung der Gesamtkonzentration in einem Staub.

Aerosole können durch Koagulation oder chemische Umsetzungen vernichtet werden, im Falle flüchtiger Teilchen auch durch Verdampfen. Eine häufig in der Industrie angewandte Methode ist die Abscheidung durch Filter (siehe II, 4). Hier soll noch kurz eine weitere Methode besprochen werden, die von wissenschaftlichem und technischem Interesse ist, die Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten. Diese stößt zuweilen auf unerwartete Schwierigkeiten. Der Vorgang wurde von A. Dooley und G. F. Goodeve (45) untersucht, besonders ausführlich von H. Remy und Mitarbeitern (158, 159, 161, 163, 165, 166). Die meisten Untersuchungen wurden mit Schwefelsäurenebeln durchgeführt.

II. Angewandte Aerosolforschung.

1. Meteorologie.

Von neueren Monographien über die Kolloidchemie und -physik der Atmosphäre sind zu nennen die Untersuchungen von A. Schmaus und A. Wigand (176), von R. Süring (186, 212) und einzelne Kapitel des Handbuchs von E. Kleinschmidt (111).

Weitere Arbeiten allgemeineren Charakters siehe unter 39, 43, 44, 76.

Eine wichtige Frage der Meteorologie ist die Bildung von Nebeln und Wolken und ihre Stabilität. Nach H. Köhler (115, 116) kondensieren sich die natürlichen Tröpfchen in der Regel an Salzteilchen, die aus den Meeren durch den Wind über alle Kontinente verteilt werden. Einen Beweis dafür bildet der annähernd konstante Chlorgehalt der atmosphärischen Niederschläge. Die Nebelbildung durch hygroskopische Kerne untersucht ferner J. C. Philip (152). Über elektrische Einflüsse arbeitete F. J. Whipple (193), J. P. Gott (85, 86) und J. J. Nolan und Mitarbeiter (139, 140, 141, 142). Mit der Keimwirkung von Staubteilchen befassen sich mehrere Untersuchungen (110, 132, 146, 147).

Eine Vernichtung von Wolken und Nebeln kann auf zwei Wegen erfolgen: 1. Durch Verdampfen (104); 2. durch Koagulation. Das Gewicht der Regentropfen bildet häufig ein annähernd ganzzahliges Vielfaches einer kleinsten Menge (76, 116). Der Dampfdruck kleiner Tröpfchen ist infolge ihrer Oberflächenspannung größer als der normale Wasserdampfdruck bei derselben Temperatur (W. Thomson). Diesem Effekt entgegen wirkt eine elektrische Ladung. Anderseits wird der Dampfdruck erniedrigt durch den Salzgehalt bzw. durch den Gehalt an schwefliger Säure oder Schwefelsäure (40) in Industriebezirken. Die Tröpfchen können also mit Luft im thermischen Gleichgewicht stehen, deren relative Feuchtigkeit größer oder kleiner als 100 Proz. ist. Die Stabilität der Landnebel beruht wahrscheinlich auf ihrer hohen elektrischen Ladung. Die Stadtnebel werden stabilisiert durch Anlagerung von Teer oder Ruß. Über das Auftreten von Bergnebeln siehe 213. Über die künstliche Zerstörung von Nebeln berichtet D. Brunt (32). Wegen der hohen Kosten wird aber diese nur für Spezialzwecke in Frage kommen (Entnebelung von Flugplätzen). Anderseits wird die Anwendung von künstlichen Nebeln als Schutz gegen Frost und Reif vorgeschlagen (29, 205). Über sonstige Versuche, das Wetter künstlich zu beeinflussen siehe 214 und 215.

2. Staub in der Atmosphäre. Staubanalyse.

Eine der unangenehmsten Erscheinungen der modernen Zivilisation ist die Verunreinigung der Luft mit Schwebstoffteilchen. Wenn diese auch nur in Ausnahmefällen zu solchen Katastrophen wie im Maastal führen (57), so sind doch die Gefahren in zahlreichen Industrien, in denen scharfkantige Staube entstehen, nicht gering. Aber auch in den Wohnbezirken der Großstädte ist auf die Dauer eine Schädigung unvermeidlich, wenn jeder Atemzug Millionen Staubteilchen in die Lunge befördert. Allgemeine Monographien über den Staub speziell in der Atmosphäre sind unter 13, 122 und 217 zu finden. Über die Kontrolle der Verunreinigungen siehe 7, 120, 130. Über die Analyse wurden mehrere Arbeiten veröffentlicht (6, 17, 77, 82, 98, 123, 124). Sie beginnt mit der Bestimmung der Gesamtkonzentration. Der Staub wird zu diesem Zweck meist durch Filter gesaugt, die vorher und nachher gewogen werden. Über die Verwendung von Filtermassen aus leichtflüchtigen Stoffen siehe 30, 127, 128. Besonderes Interesse wird der Größenverteilung der Partikel entgegengebracht (15, 31, 31, 78, 79, 80, 81, 89, 216). Bei der Untersuchung von Industriestauben findet man häufig ein Maximum der Verteilungskurve in der Nähe der Größenordnung von 1 μ (15, 89). Gerade Teilchen von dieser Größe werden bevorzugt in der Lunge festgehalten, größere gelangen nur zu den Bronchien, kleinere werden wieder ausgeatmet (23). In der Staubanalyse werden häufig optische Methoden angewandt (11, 87, 90, 99, 101, 149, 181), für sehr kleine Teilchen auch röntgenographische (37, 51).

3. Der Staub in der Industrie.

In vielen Industrien entsteht, meist unerwünscht und gefährlich, Staub in großen Mengen, insbesondere bei Zerkleinerungsvorgängen und Oberflächenbehandlung von Roh- und Werkstoffen. Mit allgemeineren Gesichtspunkten befassen sich die Arbeiten 5, 16, 30, 46, 53, 83, 92, 121, 168, 182, 191, 219. Besonderes Interesse wird auf die Untersuchung von Quarzstaub verwandt, da er tödliche Lungenerkrankungen bewirkt (Silikose) (4, 30, 173, 174).

Besondere Schutzmaßnahmen erfordert auch die Arbeit in der keramischen Industrie (3, 54, 154, 207), in Gießereien (96, 136) sowie bei der Gewinnung und Verarbeitung von Asbest (106), Schiefer (50), Flußspat (138), Braunstein (12), Aluminium (208) und anderen Industrien (97, 102, 114). Ein besonderes Kapitel bildet die Frage der Rauchgasbekämpfung. Während aus modernen Feuerungsanlagen vor allem Schwefeloxyde und Flugasche in die Atmosphäre gelangen, werden durch ältere Industrieöfen und Hausbrandöfen beträchtliche Mengen Ruß und Teer abgegeben. Über die Auswirkungen der Rauchgase und die Möglichkeiten ihrer Beseitigung unterrichten die Arbeiten 19, 40, 91, 108, 119, 135, 143, 144, 151, 157, 167. Brennbare Stoffe bilden bei ihrer Zerkleinerung häufig explosive Staubgemische. Ihre große Oberfläche erhöht ihre Reaktionsgeschwindigkeit und ihre chemische Energie. Ausgelöst wird die Explosion häufig durch Funkenbildung infolge Reibungselektrizität (47, 75, 126, 125). Über Kohlenstaubexplosionen und ihre Verhinderung durch Gesteinsstaub siehe 14, 33, 183, 192, 204.

Über industrielle Entstaubungsanlagen unterrichten die Arbeiten 88, 177, 203. Größere Teilchen werden durch Zentrifugalwirkung (84) z. B. von „Zyklonen" ausgeschieden, kleinere durch Filter (170) oder durch Berieselungsanlagen (143). Besonders in der Hüttenindustrie wird die elektrische Entstaubung nach Cotrell-Möller angewandt. Über die physikalischen Grundlagen dieses Verfahrens unterrichten 60, 129, 131, über die technische Durchführung 55 und 209. Über den Wirkungsgrad von Entstaubungsanlagen siehe 109, 218.

4. Vernebelungsstoffe. Filter.

Über Kampfstoffe wird wenig veröffentlicht (118). Einige Untersuchungen befassen sich mit der Herstellung und den Eigenschaften von Tarnnebeln (20, 38, 74, 103, 113, 172, 184, 206.)

Häufig genügt das Fernhalten oder Absaugen des Staubes von der Arbeitsstätte nicht, der Arbeiter braucht einen individuellen Schutz durch eine Staubmaske (153). Ähnliche Probleme treten beim Luftschutz auf. Die Aufgabe war nicht leicht zu lösen. Während sehr kleine Teilchen durch ihre Brown'sche Bewegung und größere durch hydrodynamische Kräfte an die Porenwandung der Filter gelangen und dort festgehalten werden, zeigen Teilchen von mittlerem Durchmesser ein größeres Durchdringungsvermögen. Über Untersuchungen an Schwebstoffiltern siehe 41, 42, 49, 175, über ihre Prüfung: 52, 137, Patentliteratur: 48.

Literaturverzeichnis.

Das Verzeichnis enthält die Arbeiten über Aerosole, ausschließlich der Dissertationen, Patente und populären Aufsätze, alphabetisch nach den Namen der Verfasser geordnet (siehe Nachtrag!). Die Aufstellung erfolgte auf Grund des Studiums der Originalliteratur und des „Chemischen Zentralblattes" 1934—1936, 1937, I.

1. E. N. da C. Andrade, Die Koagulation von Rauch durch Ultraschallschwingungen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1111 (1936).
2. N. N. Andrejew und S. G. Kibirkschtis, Untersuchungen über Aerosole, I. Die Entstehungsbedingungen der Aerosole. Kolloid-Z. **77**, 299 (1936).
3. T. C. Angus und D. Stewart, Staubgefahren und ihre Bekämpfung in der keramischen Industrie. J. of ind. Hyg. **19**, 58 (1937).
4. M. Annets und J. D. Leitch, Die Einwirkung verschiedener physikalischer Faktoren auf die Aufzählung von Kieselsäurestaubsuspensionen in Wasser. J. of ind. Hyg. **18**, 98 (1936).
5. B. F. Balsson, Untersuchung der Methodik zur Bestimmung des Staubgehalts von Gasen. Ber. allruss. wärmetechn. Inst. (russ.) **1934**, 16.
6. E. C. Barnes, Staubbestimmungen. Amer. J. publ. Health Nations Health **26**, 274 (1936).
7. G. Batta und E. Lederc, Bemerkungen zur Kontrolle der Verunreinigung der Atmosphäre. Bul. Soc. Chim. România **15**, 13 (1933).
8. P. Baumgarten und A. H. Krummacher, Über die Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Ammoniak in wässeriger Lösung, nebst einer chemischen Untersuchung der sogenannten „Schwefeltrioxydnebel". Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1257 (1934).
9. V. Bayerl und H. Flood, Zur Theorie der Keimbildung. Naturwiss. **21**, 27 (1933).
10. D. Beischer und A. Winkel, Gerichtete Koagulation in Aerosolen I; Gerichtete Koagula-

tion in Aerosolen II; Experimentelle Bestimmung der Größe der magnetischen Elementargebiete von Nickel und Eisen. Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 1 (1936); Naturwiss. **25**, 420 (1937).
11. M. Berek, K. Männchen und W. Schäfer, Über tyndallometrische Messung des Staubgehalts der Luft und ein neues Staubmeßgerät. Z. Instrumentenk. **56**, 49 (1936).
12. Fr. W. Bickert, Studien über Manganvergiftung I, II. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**, 674, 689 (1933).
13. S. C. Blacktin, „Dust". Cleveland Sherwood Press 1934, 296 S. 6.50.
14. M. Blanke, Verhüten von Kohlenstaubexplosionen. Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwesen **17**, 293 (1936).
15. J. J. Bloomfield, Die Größenhäufigkeit bei gewerblichen Staubarten. Publ. Health Rep. **48**, 961 (1933).
16. J. J. Bloomfield, Staub in der Industrie. Mech. Engng. **55**, 229 (1933).
17. J. J. Bloomfield, Prüfung auf Staub bei der Luftanalyse. Die Probenahme und Analyse gewerblicher Staubarten. Amer. publ. Health Ass. Year Book 1935/36, 86.
18. H. v. dem Borne, Diffuses Licht und Polarisation trüber Medien. Z. Physik **99**, 73 (1936).
19. C. H. Bosanquet und J. L. Pearson, Die Ausbreitung der Rauchgase von Schornsteinen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1244 (1936).
20. Ch. Boulanger, Über einige Eigenschaften organischer Chlorverbindungen, die zur Herstellung fester Nebelentwickler dienen. Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris Commun. **1**, 2 S.
21. R. S. Bradley, Die Kohäsion zwischen Rauchteilchen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1088 (1936).
22. O. Brandt, Über das Verhalten von Schwebstoffen in schwingenden Gasen bei Schall- und Ultraschallfrequenzen. Kolloid-Z. **76**, 272 (1936).
23. O. Brandt, Aerosole. Z. physik. Chem. Unterr. **50**, 1 (1937).
24. O. Brandt und H. Freund, Über die Aggregation von Aerosolen mittels Schallwellen. Z. Physik **94**, 348 (1935).
25. O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Zur Theorie der akustischen Koagulation. Kolloid-Z. **77**, 103 (1936).
26. O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Schwebstoffe im Schallfeld. Z. Physik **104**, 511 (1937).
27. O. Brandt und E. Hiedemann, Über das Verhalten von Aerosolen im akustischen Feld. Kolloid-Z. **75**, 129 (1936).
28. O. Brandt und E. Hiedemann, Die Aggregation von suspendierten Teilchen in Gasen durch Schall- und Ultraschallwellen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1101 (1936).
29. J. Bret, Ein neuer Apparat zur Bekämpfung des Reifs. Progres agric. viticole **100**, 522 (1933).
30. H. V. A. Briscoe, J. W. Matthew, P. F. Holt, P. M. Sanderson, Bericht über einige neue charakteristische Eigenschaften industrieller Staube. Bull. Instn. Min. Metallurgy **291**, 11 S. (1937).
31. C. E. Brown und W. P. Yant, Der Mikroprojektionsapparat für die Bestimmung der Größenverteilung und der Konzentration von Teilchen im atmosphärischen Staube. U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. Pittsburgh **3289**, 8 S. (1935).
32. D. Brunt, Die Zerstreuung von Nebel. Trans. Faraday Soc. **32**, 1264 (1936).
33. A. M. Bryan, J. B. Girdwood, W. Miller und J. Smellie, Versuche über in Kohlengruben verwendeten inerten Staub. J. Roy. techn. Coll. **3**, 493 (1935).
34. V. Caglioti und O. d'Agostino, Untersuchungen über Aerogele I. Die Struktur von Metalloxyden. Gazz. chim. ital. **66**, 543 (1936).
35. W. Cawood und R. Whythlaw-Gray, Der Einfluß des Druckes auf die Koagulation von Eisenoxydrauch. Trans. Faraday Soc. **32**, 1059 (1936).
36. W. Cawood, Die Bewegung von Staub- oder Rauchteilchen in einem Temperaturgefälle. Trans. Faraday Soc. **32**, 1068 (1936).
37. G. L. Clark und D. H. Reynolds, Die quantitative Analyse von Grubenstaub. Eine Röntgenstrahlenbeugungsmethode. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 36 (1936).
38. J. Couillaud, Tarnung durch Vernebelung. Gaz Combat. Défense pass. Feu-Sécur. **1**, 343 (1935).
39. J. H. Coste, Die Natur der Dispersoide in der Stadt- und Landluft. Trans. Faraday Soc. **32**, 1162 (1936).
40. J. H. Coste und G. B. Courtier, Schwefelsäure als disperse Phase in der Stadtluft. Trans. Faraday Soc. **32**, 1198 (1936).
41. L. Dautrebande und E. Dumoulin, Zurückhalten von Aerosolen und Strömungsgeschwindigkeit der Einatmungsluft. Gaz Combat. Défense pass. Feu-Sécur. **2**, 193 (1936).
42. P. Demougin, Die Adsorptionsgesetze und ihre Anwendung bei Gasmaskenkohle. Gaz Combat Défense pass. Fou-Sécur. **1**, 181 (1936).
43. B. N. Desai, Kolloide in der Atmosphäre. J. Univ. Bombay **3**, 195 (1934).
44. G. M. B. Dobson, Allgemeine Eigenschaften und Verhalten disperser Systeme, die aus wässerigen und anderen flüchtigen Partikeln bestehen, z. B. Nebel, Wolken, hygroskopische Kerne und Stadt- und Landnebel. Trans. Faraday Soc. **32**, 1149 (1936).
45. A. Dooley und C. F. Goodeve, Über Schwefelsäurenebel. Trans. Faraday Soc. **32**, 1209 (1936).
46. P. Drinker und T. Hatch, Industrial dust: hygienic significiance, measurement and control. New York: Mc Graw-Hill (1936), 324 S. 4.00.
47. A. A. van der Dussen, Staubexplosionen. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 873 (1935).
48. H. Eisenbarth, Atemfilter gegen Schwebstoffe. Kolloid-Z. **75**, 253 (1936).
49. H. Engelhard und W. Stille, Das Verhalten von Atemfiltern gegenüber Wassernebel. Kolloid-Z. **70**, 267 (1935).
50. O. M. Faber, Staubbekämpfung in der Dachschieferindustrie. Staub **1936**, 1.
51. O. M. Faber, Die Staubteilchen unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze. Staub **1936**, 26.
52. O. M. Faber, Prüfung der Filter von Staubschutzmasken. Staub **1936**, 344.

53. L. T. Fairhall, Giftige Staub- und Raucharten. J. ind. of Hyg. **18**, 668 (1936).
54. W. Faust, Die Staubbekämpfung in der feuerfesten Industrie. Tonind.-Ztg. **61**, 59 (1937).
55. H. Fiesel, Fortschritte in der Entwicklung von elektrischen Entstaubungsanlagen und Verwertung feinkörniger Abfallstoffe. Z. Ver. dtsch. Ing. **74**, 134 (1936).
56. G. I. Finch und S. Fordham, Der Einfluß der Kristallgröße auf die Gitterdimensionen. Proc. phys. Soc. **48**, 85 (1936).
57. J. Firket, Der Nebel im Maastal. Trans. Faraday Soc. **32**, 1192 (1936).
58. H. Flood, Tröpfchenbildung in übersättigten Äthylalkohol—Wasserdampf-Gemischen. Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 286 (1934).
59. H. Flood und L. Tronstad, Tröpfchenbildung in übersättigtem D_2O-Dampf. Z. physik. Chem., Abt. A **175**, 347 (1936).
60. S. Franck, Funkentladung in Luft—Staub-Gemischen. Z. Physik **87**, 323 (1933).
61. H. Freundlich, Kapillarchemie, Band II (Leipzig 1932), S. 779.
62. N. Fuchs, Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. Z. Physik **89**, 736 (1934).
63. N. Fuchs, Zur Theorie der Koagulation. Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 199 (1934).
64. N. Fuchs, Über die Effektivität der Zusammenstöße von Aerosolteilchen mit festen Wänden. Acta physicochim. URSS. **3**, 819 (1935).
65. N. Fuchs, Die Bestimmung der Tröpfchengröße in Wassernebeln. Physik. Z. Sowjetunion **10**, 421 (1936).
66. N. Fuchs, Dispersitätsmessung von Aerosolen. Acta physikochim. URSS. **6**, 143 (1937).
67. N. Fuchs, Über die Fallgeschwindigkeit von überstokesschen Teilchen. Techn. Physics USSR **3**, 255 (1937).
68. N. Fuchs und N. Oschmann, Über die Bildung von Aerosolen. 1. Mitt.: Methodik, Schwefelsäurenebel. Acta physicochim. URSS **3**, 61 (1935).
69. N. Fuchs und N. Oschmann, Über die Bildung von Aerosolen, I. J. physik. Chem. (russ.) **7**, 1 (1936).
70. N. Fuchs und J. Petrjanow, Über die Bestimmung der Größe und der Ladung der Nebeltröpfchen. Kolloid-Z. **65**, 171 (1933).
71. N. Fuchs und J. Petrjanow, Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. II. Experimenteller Teil. Acta physicochim. URSS **3**, 827 (1935).
72. N. Fuchs und J. Petrjanow, Über die Ladung und Stabilität von Aerosolen. J. physik. Chem. (russ.) **7**, 312 (1936).
73. N. Fuchs, J. Petrjanow und B. Rotzeig, Über den Grad der Aufladung von Tropfen durch einen Ionenstrom. Trans. Faraday Soc. **32**, 1131 (1936) (siehe auch Rotzeig).
74. E. Girard, Die Herstellung künstlicher Nebel. Rev. Chim. ind. **42**, 5 (1933).
75. W. Gliwitzky, Messung des Druckverlaufs bei Aluminiumstaubexplosionen. Z. Ver. dtsch. Ing. **80**, 687 (1936).
76. E. Gold, Kondensation von Wasser in der Atmosphäre. Nature London **133**, 102 (1934).
77. H. W. Gonell, Messung des Staubniederschlags im Freien. Chem. Fabrik **7**, 300 (1934).
78. H. W. Gonell, Anwendung und Bedeutung aerodynamischer Vorgänge in der Meßtechnik feinster Teilchen. Braunkohle **34**, 118 (1935).
79. H. W. Gonell, Korngröße und Kornzusammensetzung von Stauben. Allgemeines. Arch. techn. Mess. **4**, T. 14 (1935).
80. H. W. Gonell, Kornzusammensetzung von Stauben, Bestimmungsverfahren. Arch. techn. Mess. **4**, T. 24, T. 25 (1935).
81. H. W. Gonell, Kornzusammensetzung von Stauben. Darstellung und Auswertung. Arch. techn. Mess. **4**, T. 37 (1935).
82. H. W. Gonell, Staubmengenmessung in der freien Atmosphäre, Luft von Arbeitsräumen usw. Arch. techn. Mess. **3**, T 43—44 (1934).
83. H. W. Gonell, Die Erforschung disperser Systeme vom technischen Standpunkt. Kolloid-Z. **70**, 31 (1935).
84. C. F. Goodeve, Die Entfernung von Nebeltröpfchen durch Zentrifugieren. Trans. Faraday Soc. **32**, 1218 (1936).
85. J. P. Gott, Über die von Wassertropfen gesammelte elektrische Ladung. Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **151**, 665 (1935).
86. J. P. Gott, Bewegung elektrisch geladener Nebelteilchen. Proc. Cambridge philos. Soc. **32**, 486 (1936).
87. J. Grant, Nephelometrie als eine Hilfe bei der Untersuchung von mineralischen Substanzen. Sands, Clays Minerals **2**, 91 (1936).
88. H. L. Green, Neuere Fortschritte in den Staubsammlungsmethoden. Bull. Instn. Min. Metallurgy **362**, 21 S. (1934).
89. H. L. Green, Die Größenverteilung von Teilchen in Mineralstaub. Trans. Faraday Soc. **32**, 1091 (1936).
90. V. P. Griffin und J. V. Breisky, Der photoelektrische Rauchanzeiger. Trans. A. S. M. E. Fuels Steam Power **52**, 79 (1930).
91. M. Grünewald, Über Rauchvergiftungen und ihre Folgen. Kohle und Erz **32**, 227 (1935).
92. K. Guthmann, Staubgehaltsmessung in Industriegasen. Arch. techn. Mess. **4**, T. 72—74 (1935).
93. J. Harms und G. Jander, Über die Darstellung hochdisperser Aerosole definierter Teilchengröße durch photochemische Zersetzung von Dimethylquecksilber. Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).
94. W. R. Harper, Über die Theorie der Koagulation von Kolloiden und Rauchen. Trans. Faraday Soc. **30**, 636 (1934).
95. W. R. Harper, Eine exakte Theorie der Koagulation von kugelförmigen Teilchen infolge ihrer Wärmebewegung. Trans. Faraday Soc. **32** , 1139 (1936).
96. Th. Hatch und Ch. Moke, Die mineralogische Zusammensetzung des in der Luft von Gießereien verteilten Staubes. J. of ind. Hyg. **18**, 91 (1936).
97. A. Heller, Die Erkennung von Eisen, Blei und Teer in Staubpräparaten. Gesundheitsing. **57**, 322 (1934).
98. A. Heller, Vergleichende Untersuchungen über die Staubbestimmungsverfahren von Owens und Liefmann-Liesegang. Gesundheitsing. **57**, 341 (1934).

99. J. H. Hellmers und H. Udluft, Versuch einer quantitativen mineralogischen Staubanalyse. Zeiss-Nachr. **2**, 1 (1936).
100. E. Hiedemann, Einwirkung von Schall und Ultraschall auf Aerosole. Kolloid-Z. **77**, 168 (1936) [siehe auch O. Brandt].
101. A. S. G. Hill, Messung der optischen Dichte von Rauchschwärzungen von Filtrierpapier. Trans. Faraday Soc. **32**, 1125 (1936).
102. H. Hille, Die Entnebelung in Färbereien. Kunstseide **16**, 189 (1934).
103. W. Holzammer, Luftschutz und künstliche Nebel. Kolloid-Z. **65**, 377 (1933).
104. H. G. Houghton, Eine Untersuchung der Verdunstung kleiner Wassertropfen. Physics **4**, 419 (1933).
105. E. O. Hulburt, Die Absorption von Wärmestrahlen durch Nebel. Physics **5**, 101 (1934).
106. C. S. Hurlbut jr. und C. R. Williams, Die Mineralogie von Asbeststaub. J. of ind. Hyg. **17**, 289 (1935).
107. C. N. Jackson und J. C. Philip, Bedingungen für die Nebelbildung durch Neutralisation einer flüchtigen Säure oder eines Alkalis. J. chem. Soc. London **1934**, 341.
108. F. G. Jegorow, Die Rolle der Flamme bei der Verbrennung von Brennstoffen im Lichte der Lehre von den dispersen Systemen. J. techn. Physik (russ.) **6**, 1195 (1936).
109. K. W. Jötten und H. P. Grube, Über eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Staubmengen und zum Nachweis des Wirkungsgrades von Entstaubungsanalagen. Arch. Hyg. Bakteriol. **111**, 63 (1933).
110. Ch. Junge, Zur Frage der Kernwirksamkeit des Staubes. Meteorol. Z. **53**, 186 (1936).
111. E. Kleinschmidt, Handbuch der Meteorologischen Instrumentenkunde und ihre Auswertung (Berlin 1935).
112. A. Kobayasi und D. Nukiyama, Über die Durchlässigkeit von Nebeln für sichtbares Licht. Proc. physic.-math. Soc. Japan **14**, 168 (1932).
113. A. Kobayashi und D. Nukiyama, Über die Durchlässigkeit von Nebeln für sichtbares Licht. Proc. physic.-math. Soc. Japan **15**, 59 (1933).
114. Koelsch und Lederer, Staubschädigung in Hanfwerken. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**, 617 (1933).
115. H. Köhler, Über die Chlorverteilung und die Tropfengruppen im Nebel und über Farbenbrechung der Kränze im weißen Licht nebst einigen kritischen Bemerkungen der Koagulationstheorie der Nebeltropfen. Ark. Mat. Astrom. Fysik Ser. A **24**, 50 S. (1933).
116. H. Köhler, Über die Kerne und das Wachstum hygroskopischer Tröpfchen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1152 (1936).
117. A. Krassilschikow, Die Sorption von Gasen und Dämpfen durch die Aerosolteilchen. Kolloid-Z. **74**, 138 (1936).
118. A. Langhans, Momente der Nebel-Rauch-Gift-Kampfstoffe (Berlin 1936), 67 S.
119. E. Leclerc, Untersuchungen über die Verunreinigungen der Atmosphäre durch die Haushaltfeuerungen. Rev. univ. Mines, Metallurgie, Trav. publ. **11**, 33 u. 61 (1935).
120. J. D. Leitch, Verfahren der Staubüberwachung. Trans. Amer. Foundrymens Ass. **7**, 209 (1936).
121. R. Lessing, Die industriellen Gesichtspunkte disperser Systeme in Luft und Gasen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1223 (1936).
122. R. Liesegang, Die Reinhaltung der Luft. Erg. angew. physik. Chem. III, 1 (1935).
123. G. Ljunggren, Bestimmung von Staubteilchen in Luft. Tekn. Tidskr. **66**, 331 (1936).
124. F. Löwe, Praktische Staubmessung im Gelände für gewerbliche und hygienische Zwecke. Chemiker-Ztg. **58**, 127 (1934).
125. W. P. M. Matla, Staubexplosionen in Fabriken und Arbeitsplätzen. Chem. Weekbl. **32**, 502 (1935).
126. W. P. M. Matla, Staubexplosionen. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 173 (1936).
127. J. W. Matthews, P. F. Holt, P. M. Sanderson, H. V. A. Briscoe, Filter für die Prüfung von industriellem Staub. Bull. Inst. Min. Metallurgy **386**, 1 (1936).
128. J. W. Matthews und H. V. A. Briscoe, Filter aus flüchtigen festen Stoffen zur Staubsammlung. Bull. Instn. Min. Metallurgy **362**, 12 (1934); Iron Coal Trades Rev. **129**, 761 (1934).
129. C. A. Meek und R. W. Lunt, Die Energieausbeute der Ionisation bei der elektrischen Fällung. Trans. Faraday Soc. **32**, 1273 (1936).
130. R. Meldau, Änderungen des atmosphärischen Staubgehalts durch mikroatmosphärische Einflüsse. Trans. Faraday Soc. **32**, 1270 (1936).
131. G. Mierdel und R. Seeliger, Die physikalische Grundlage der elektrischen Gasreinigung. Trans. Faraday Soc. **32**, 1284 (1936).
132. P. Mildner und M. Rötschke, Messungen des Staubgehalts in der freien Atmosphäre. Meteorol. Z. **52**, 326 (1935).
133. S. Miyake, Die rauchlose Zone um einen erhitzten Platindraht. Rep. aeronaut. Res. Inst. Tokio Imp. Univ. **10**, 85 (1935).
134. N. M. Mohler, Photographische Durchdringung von Nebel. J. opt. Soc. America **26**, 219 (1936).
135. A. Morizet, Der Kampf gegen den Rauch. Ann. Hyg. publ. ind. sociale **1932**, 129.
136. S. D. Moxley, Die Entstaubung von Gießereien. Trans. Amer. Foundrymens' Ass. **7**, 191 (1936).
137. O. Neumann, Prüfung von Staubfiltern. Gasmaske **8**, 65 (1936).
138. K. Nicol, Die Staublunge der Flußspatarbeiter. (Jena 1933), 64 S. RM 15.—.
139. J. P. Nolan, Der Einfluß von Kondensationskernen und Staubpartikeln auf die Ionisation der Atmosphäre. Proc. Roy. Irish Acad. Ser. A **41**, 61 (1933).
140. J. J. Nolan und V. H. Guerrini, Die Bestimmung der Masse und der Größe atmosphärischer Kondensationskerne. Trans. Faraday Soc. **32**, 1174 (1936).
141. J. J. Nolan und V. H. Guerrini, Proc. Roy. Irish Acad. **43**, 5 (1935).
142. J. J. Nolan und J. G. O'Keeffe, Mehrfach geladene große Ionen. Proc. Roy. Irish Acad. Sect. A **41**, 26 (1933).
143. G. Nonhebel, Eine Betriebsanlage zur Entfernung von Rauch und Schwefeloxyden aus Kamingasen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1291 (1936).

144. J. S. Owens, 25 Jahre Fortschritte in der Rauchverminderung. Trans. Faraday Soc. **32**, 1223 (1936).
145. G. R. Paranjpe und N. N. Bhagvat, Die Durchlässigkeit von sichtbarem Licht durch künstlichen homogenen Nebel. J. Univ. Bombay **4**, 28 (1935).
146. G. R. Paranjpe, H. D. Mirchandani und Y. G. Naik, Einige Versuche über die Kondensation von Wasserdampf an Staubteilchen. J. Univ. Bombay **1**, II, 5 (1932).
147. G. R. Paranjpe und Y. G. Naik, Eine neue Staubkernauszählung in Luft. J. Univ. Bombay **3**, 58 (1934).
148. R. C. Parker, Versuche über die Koagulation durch Ultraschallschwingungen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1115 (1936).
149. H. S. Patterson, Über die Staubuntersuchung in polarisiertem und in gewöhnlichem Licht. J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **35**, 300 (1935).
150. H. S. Patterson und W. Cawood, Die Bestimmung der Größenverteilung in Rauch. Trans. Faraday Soc. **32**, 1084 (1936).
151. J. L. Pearson, G. Nonhebel und P. H. Ulander, Die Entfernung von Rauch und sauren Bestandteilen aus Verbrennungsgasen durch ein abwasserfreies Waschverfahren. J. Inst. Fuel **8**, 119 (1935).
151. J. C. Philip, Nebelbildung durch hygroskopische Kerne. Trans. Faraday Soc. **32**, 1182 (1936).
153. F. Prockat, Staubschutz und Staubschutzgeräte. Staub **1936**, 19.
154. F. Prockat, Staubbekämpfung in der feinkeramischen Industrie. Staub **1936**, 175.
155. L. W. Raduskevich, Die Anwendung des Ultramikroskops auf die Untersuchung von Aerosolen. Physik. J., Ser. A; J. exp. theoret. Physik (russ.) **5**, 640 (1935).
156. L. V. Radushkevich, Untersuchung der Aerosolkoagulation durch die Diffusionsmethode. (Acta physicochim. URSS **6**, 161 (1937).
157. W. Reerink, Flugstaubabscheidung aus Rauchgasen. Z. Ver. dtsch. Ing. **77**, 770 (1933).
158. H. Remy, Sorption von Gasen, Dämpfen und Nebeln. Angew. Chem. **46**, 101 (1933).
159. H. Remy, Abhängigkeit der Wirkung von Filter- und Sorptionsgeräten von der Durchströmungsrichtung. Kolloid-Z. **67**, 167 (1934).
160. H. Remy, Aerosole. Chemiker-Ztg. **59**, 465 (1935).
161. H. Remy und C. Behre, Über Absorption von aus rauchender Schwefelsäure abgeblasenen Nebeln. Kolloid-Z. **71**, 129 (1935).
162. H. Remy und W. Owe, Über Nebelbildung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **68**, 246 (1934).
163. H. Remy und W. Seemann, Abhängigkeit der Nebelabsorption durch Flüssigkeiten von der Blasengröße, I und II. Kolloid-Z. **72**, 3 u. 279 (1935).
165. H. Remy, W. Seemann, A. Panceram und H. Friedland, Die Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten. Trans. Faraday Soc. **32**, 1185 (1936).
166. H. Remy und E. Vick, Absorption chemischer Nebel durch Gaswaschflaschen. Kolloid-Z. **68** 22 (1934).
167. A. W. Ritchie, J. du P. Langrishe, B. Wylam, R. Lessing, J. W. Napier und G. H. Gemmell, Rauchbekämpfung. J. Soc. chem. Ind. Chem. & Ind. **54**, 979 (1935).
168. P. Rosin und E. Rammler, Die Praxis der Flugstaubmessung. Braunkohle **34**, 505, 542 (1935).
169. B. Rotzeig und N. Fuchs, Zur ultramikroskopischen Größenbestimmung von Aerosolteilchen. Acta physicochim. URSS. **5**, 893 (1936).
170. F. B. Rowley, Luftfilter. Refrigerating Engng. **32**, 322 (1936).
171. E. J. Rumjantzewa, Stabilisierung disperser Systeme durch Adsorptionsschichten oberflächenaktiver Stoffe. IV. Stabilisierung der Aerosole durch oberflächenaktive Stoffe. Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. (russ.) **2**, 283 (1931).
172. L. M. Sandoz, Physikochemische Studie über Rauch und künstlichen Nebel. Protar **2**, 112 (1936).
173. F. Sartorius und K. W. Jötten, Weitere Untersuchungen zur Frage der Silikatanalyse bei Gewerbestauben. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **21**, 65 (1934).
174. F. Sartorius und K. W. Jötten, Neuere Untersuchungen zur Quarz- und Serizitanalyse in Gewerbestauben. Arch. Hyg. Bakteriol. **115**, 135 (1935).
175. A. Schleicher und R. Köster, Über die Verwendungsmöglichkeit des Elektrofilters im Gasschutz. Gasschutz u. Luftschutz **7**, 22 (1937).
176. A. Schmaus und A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid. (Braunschweig 1929), 74 S.
177. W. Schultes, Gesichtspunkte für die Auswahl eines zweckmäßigen Entstaubungsverfahrens. Z. Ver. dtsch. Ing. **74**, 129 (1936).
178. K. Söllner, Der Mechanismus der Nebelbildung durch Ultraschallwellen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1532 (1936).
179. P. Solotarew und J. Obudowskaja, Über die Flüchtigkeit von Salzen beim Kochen von Lösungen. Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo **1**, 54 (1935).
180. K. N. Ssamochwalow und O. S. Koshuchowa, Stabilisierung der Aerosuspensionen von NH_4Cl und HgJ_2. (J. physik. Chem. (russ.) **8**, 420 (1936).
181. E. Stach, Optische Hilfsmittel zur Staubanalyse. Z. Ver. dtsch. Ing. **79**, 513 (1935).
182. A. Stassens, Beitrag zum Studium des Industriestaubs. Congr. Chim. ind. Bruxelles **15**, I, 288.
183. M. Stipanits, Kohlenstaub und Gesteinsstaub als Bestandteil der Luft. Berg- und hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben **83**, 77 (1935).
184. H. Stoltzenberg, Nebelbildung durch Intaktverschwelen organischer Stoffe. Angew. Chem. **49**, 826 (1936).
185. K. E. Stumpf und G. Jander, Über die Eigenschaften von aerokolloiden Systemen im Hinblick ihrer Abhängigkeit von ihren Herstellungsmethoden. Trans. Faraday Soc. **32**, 1084 (1936).
186. R. Süring, Die Wolken (Leipzig 1936), 122 S.

187. Ouang Te-Tchao, Über die Größe von Rauchteilchen, suspendiert in Luft. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 852 (1937).
188. S. S. Urasowski und S. N. Kusmerzki, Über die Entstehung und das Wachstum einer neuen Phase in Verbindung mit der Wechselwirkung der Vektorialeigenschaften mit äußeren Faktoren. II. Über den Einfluß des Mediums und der Beimengungen auf die Entstehung und das Wachstum der dispersen Phase in Aerosolen. J. physik. Chem. (russ.) **6**, 896 (1935).
189. M. Volmer und H. Flood, Tröpfchenbildung in Dämpfen. Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 273 (1934).
190. H. H. Watson, Die staubfreie Zone um heiße Körper. Trans. Faraday Soc. **32**, 1073 (1936).
191. H. H. Weber und W. E. Engelhardt, Über eine Apparatur zur Erzeugung niedriger Staubkonzentrationen von großer Konstanz und eine Methode zur mikrogravimetrischen Staubbestimmung. Anwendung bei der Untersuchung von Stauben aus der Berylliumgewinnung. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **20**, 41 (1933).
192. R. V. Wheeler, Die Entzündung von Staubwolken. Trans. Faraday Soc. **32**, 1244 (1936).
193. F. J. Whipple, Großstadteinfluß auf die Zirkulation der Elektrizität durch die Atmosphäre. Trans. Faraday Soc. **32**, 1203 (1936).
194. R. Whytlaw-Gray, Der Koagulationsprozeß bei Rauch. J. chem. Soc. London **1935**, 268.
195. R. Whythlaw-Gray, Disperse Systeme in Gasen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1042, (1936).
196. R. Whytlaw-Gray, W. Cawood, H. S. Patterson, Eine experimentelle Methode zur Bestimmung der Teilchenzahl in Rauchen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1055 (1936).
197. R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, „Smoke". (London 1932.)
198. A. Winkel, Die Schwebestoffe in Gasen. Angew. Chem. **49**, 404 (1936).
199. A. Winkel und G. Jander, Über Kondensationsaerosole am Beispiel kolloid verteilter Arsenikstaube. Kolloid-Z. **65**, 290 (1933).
200. A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen (Aerosole). (Stuttgart 1934).
201. A. Winkel und W. Witt, Die photographische Beobachtung der Teilchen von Aerosolen als objektives Meßverfahren. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 281 (1936).
202. W. Witt, Nebel, Staub und Rauch. Umschau Wiss. Techn. **40**, 285 (1936).
203. G. Wolff, Flugstaub und Dämpfe in Hüttenwerken. Metallbörse **24**, 1337, 1369, 1401 1434 (1934).

Nachtrag.

204. Home Office: Explosions of carbonaceous dust: report on means of preventing the spread. (London: H. M. S. O). 4 d.
205. Die künstlichen Nebel als Frostschutz. G. Chimici **28**, 3 (1934).
206. Istruzione sull'impiego della neblia artificiale Roma: Instituto poligr. dello Stato (Liberia 1932), 16 S.
207. Medical Research Council, Special Reports 199: Physical methods for the estimation of the dusthazard in industry: with special reference to the occupation of the stone-mason (London H. M. S. O. 1935), 1 s.
208. Die Wirkungen des Aluminiumstaubes. Bericht des ärztlichen Komitees zur Erforschung von Lungenkrankheiten in der Industrie. Brit. med. J. **1936** II, 1273.
209. Der Chemie-Ingenieur, Bd. I, 4. Teil: Elektrische und magnetische Materialtrennung und Materialvereinigung. (Leipzig 1934), 309 S.
210. G. Jander und A. Winkel, Über Aerosole, in Sonderheit die des Eisenoxyds. Kolloid-Z. **63**, 5 (1933).
211. Disperse Systems in Gases; dust, smoke and fog. Trans. Faraday Soc. **32**, 1042 (1936).
212. H. R. Süring, Lehrbuch der Meteorologie. (Leipzig 1937).
213. H. Dreyling, Das Auftreten von Bergnebeln in Abhängigkeit von der Windrichtung (1936).
214. A. Wendler, Das Problem der technischen Wetterbeeinflussung (Hamburg 1927), 107 S.
215. C. Wertheimer, Über den natürlichen Ablauf der atmosphärischen Vorgänge und die Möglichkeit einer künstlichen Beeinflussung (Braunschweig 1933), 16 S.
216. Richtlinien für die Bestimmung der Zusammensetzung von Stauben nach Korngröße und Fallgeschwindigkeit (Berlin 1936), 10 S.
217. A. Löbner, Horizontale und vertikale Staubverteilung in einer Großstadt (Leipzig 1935).
218. Richtlinien für Leistungsversuche an Entstäubern (Berlin 1936).
219. O. M. Faber, Enzyklopädie des Staubes (Halle 1936).
220. W. E. Gibbs, Clouds and Smokes (London 1924).

Über die Lösungszustände der Zellulose.

Von Th. Lieser. (Eingegangen am 21. August 1937.)

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg, Pr.)

Zwei Fragen im wesentlichen, von gleich großer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung, beherrschen heute, nachdem sich die Chemie über das Bauprinzip, über den hochpolymeren Charakter klar geworden ist, das Zelluloseproblem. Die Frage nach der durchschnittlichen Zahl der Glukosebausteine, d. i. die Frage nach dem chemischen Molekulargewicht, und zum zweiten die Frage nach dem Zustand, in dem die Zellulose in Lösung vorliegt. Beide Fragen überschneiden einander, da z. B. die Ermittlung des Molekulargewichtes meist die Kenntnis des Lösungszustandes zur Voraussetzung hat. Insofern ist die zweite Frage zur gegenwärtig dominierenden der Zellulosechemie geworden.

In der folgenden Abhandlung wird zunächst die Fragestellung des Problems der Lösungszustände for-

muliert. Ausgehend hiervon werden die wichtigsten experimentellen Befunde und die Schlußfolgerungen der einzelnen Autoren kritisch angeführt. Entsprechend dem Sinn dieses Sammelberichtes, dem nicht mit den einschlägigen Forschungsarbeiten bemühten Chemiker einen Überblick über das hier behandelte Gebiet zu geben, ist der Verfasser bestrebt, in seiner Berichterstattung neben der Darstellung seiner eigenen Untersuchungen auch den Untersuchungen anderer Forscher gerecht zu werden.

Wie aus morphologischen Untersuchungen hervorgeht und wie es unbestritten zu sein scheint, ist die gewachsene Zellulose aus submikroskopischen Kristalliten, Mizellen, regelmäßig aufgebaut. Die entscheidende Frage lautet dann: Erfolgt die Aufteilung der Zellulose durch Lösungsmittel nur bis zu den Kristalliten, mizellar, oder bis zu den Hauptvalenzketten, den isolierten Fadenmolekülen? Diese Frage kann grundsätzlich in dreierlei Weise beantwortet werden, und tatsächlich stehen diese drei Fälle auch zur Diskussion.

Fall I: Die Zellulosemizelle bleiben, falls kein chemischer Abbau eintritt, bei jedem Lösungsvorgang erhalten. (Mizellare Lösung.)

Fall II: Die Zellulosemizelle werden bei der Auflösung der Zellulose vollkommen zerstört, und die Zelluloselösung enthält die isolierten und voneinander unabhängigen Makromoleküle. (Molekulare Lösung.)

Fall III: Die Zellulosemizelle bleiben bei der Auflösung der Zellulose erhalten, oder sie werden zerstört, in Abhängigkeit von besonderen Umständen, z. B. der Art des Lösungsmittels, dem Polymerisationsgrad, der Temperatur, der Konzentration. (Mizellare oder molekulare Lösung.)

Diese drei Fälle sollen im folgenden eingehend behandelt werden. Vorher aber müssen wir, um Mißverständnisse zu vermeiden, uns über die Nomenklatur einiger Begriffe im klaren sein. Der Begriff „Mizell": Unter „Mizell", Singular „das Mizell", Plural „die Mizelle", verstand der Schöpfer dieses Begriffs C. Naegeli[1]) eine Gruppe von Molekülen, die dauernd beisammen bleiben. Aus — eigentlich selbstverständlichen Gründen — historischer Treue benützen wir diese Definition und verstehen mithin hier unter Mizell den ursprünglichen Kristalliten, ein Bündel von Zellulose-Hauptvalenzketten[2]). Aus gleichem Grunde benützten wir künftig den Begriff „Eukolloide" im Sinne seines Urhebers Wo. Ostwald[3]). „Eukolloide, das sind Kolloide, deren Teilchen durch primäre chemische Affinitäten (Hauptvalenzen) aufgebaut und zusammengehalten werden."[4])

[1]) Die Mizellartheorie; herausgegeben von Alb. Frey (Leipzig 1928).

[2]) H. Staudinger, „Buch", Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), befindet sich in einem historischen Irrtum, wenn er meint, daß „der Begriff der Mizelle in seiner ursprünglichen Bedeutung als elektrisch geladenes Kolloidteilchen gebraucht worden sei". S. 27. Vgl. auch Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **67**, 330 (1934).

[3]) Verh. Ges. dtsch. Naturforscher **1922**, 235; Kolloid-Z. **67**, 330 (1934).

[4]) Staudinger beschränkte nachträglich die Bezeichnung „Eukolloide" auf diejenigen Verbindungen, bei denen die kolloiden Eigenschaften besonders ausgeprägt sind, die also besonders hochmolekular sind. „Buch" S. 385.

Die Begriffe Makromoleküle, Fadenmoleküle, Stabmoleküle (Staudinger), Hauptvalenzketten (Meyer und Mark) sind Synonyma[5]).

Fall I. Die Zellulosemizelle bleiben, falls kein chemischer Abbau eintritt, bei jedem Lösungsvorgang erhalten. (Mizellare Lösung.)

Diese Anschauung hat erstmalig C. Naegeli[6]) ausgesprochen, indem er befindet, daß, wenn es irgendwie gelinge, eine organisierte Substanz aufzulösen, keine molekulare, sondern eine mizellare Lösung entstehe, daß die Aufteilung nur bis zu der Größenordnung der Mizelle herunter geschehe und daß diese ihre Individualität beibehalten. Angeschlossen hat sich der Naegeli'schen Auffassung in der Neuzeit vor allem R. O. Herzog[7]), indem er sagt: „Was bei der Zellulose als Kristall zusammengefaßt ist, hält auch als Mizell zusammen, wenn nicht ein gewaltsamer Eingriff stattfindet." Und R. O. Herzog und D. Krüger[8]) befinden, daß bei der Zellulose die einmal zu einem Kristall zusammengefaßte Anzahl von C_6-Gruppen gegenüber der Dispergierungsfähigkeit des Lösungsmittels beständig ist. Zu diesen Schlüssen kommen die Autoren auf Grund der Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Zellulose in Kupferoxydammoniak und von Nitrozellulosen in Azeton und Methyläthylketon. Aus den gefundenen Diffusionskoeffizienten wurde berechnet, daß die Größe der kolloiden Mizelle annähernd den Kristallitabmessungen der festen Zellulose entspricht, die ihrerseits auf röntgenographischem Wege nach der Scherrer'schen Formel aus der Linienbreite abgeschätzt wurden[9]). Wenn diese Messungen auch an zwei Mängeln kranken, nämlich der maximalen Konzentration von etwa 1 Proz. und der unzutreffenden Annahme der Kugelform der gelösten Teilchen, so scheinen sie doch für das Erhaltenbleiben der ursprünglichen Zellulosemizelle in Kupferoxydammoniak und in Nitrozellulose-Lösung zu werten zu sein[10]). — Kurt H. Meyer und H. Mark, die im übrigen immer für den Fall III sich aussprechen, haben einmal für den hier behandelten Fall I votiert, indem sie sagen, daß die Mizellen der Zellulose und Stärke durch kei-

[5]) Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2000 (1931).

[6]) C. Naegeli, loc. cit. S. 137.

[7]) R. O. Herzog, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1257 (1925).

[8]) R. O. Herzog und D. Krüger, J. physic. Chem. **30**, 466 (1926); **33**, 179 (1929); Naturwiss. **14**, 599 (1927).

[9]) Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928).

[10]) Später hat indes R. O. Herzog seinen ursprünglichen Standpunkt einer Revision unterzogen und nähert sich dem hier besprochenen Fall III, indem er meint, daß „Einigkeit darüber bestehe, daß eine unendlich verdünnte Lösung bis zum einsamen Makromolekül dispergiert sei. In konzentrierten Lösungen werden sich aber die Makromoleküle zum nicht unerheblichen Teil bündeln. Die Frage, bei welcher Konzentration dieser Vorgang stattfindet, hängt ab sowohl von der Länge der Makromoleküle, wie auch von der Art der Atomgruppen bzw. dem Grade der Nichtsättigung (Größe der van der Waals'schen Kräfte), ferner von der Art des Lösungsmittels bzw. von dem Solvatationszustand". Cellulosechem. **14**, 10 (1933).

nerlei Lösungsmittel reversibel aufgespalten werden können[11]). — Eindeutig schloß sich auch P. Karrer[12]) der Naegeli'schen Mizellarhypothese an mit den Worten: „Alle zuckerunähnlichen Polysaccharide sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, d. h. kein Lösungsmittel vermag sie molekular zu dispergieren. Der Verteilungsgrad in einer kolloiden Stärkelösung, in einer kolloiden Nitrozelluloselösung, reicht nur bis zu den kristallinen Molekülaggregaten, sog. Primärteilchen oder Mizellen." Allerdings legte Karrer damals seiner Anschauung nicht das heute gesicherte Bauprinzip der Hauptvalenzkette zugrunde, sondern kleine Einheiten. Ganz ähnlichen Anschauungen gaben um jene Zeit M. Bergmann[13]) und Kurt Hess[14]) Raum. In neuerer Zeit diskutiert Hess[15]) eine Variation der Mizellartheorie dahingehend, daß die Zellulosekristallite von Fremdsubstanzen in Form dünner Häute umgeben seien, die die Faserfestigkeit und die Viskositätserscheinungen bedingen sollen. Allerdings konnte diese Fremdhaut bisher nicht isoliert werden.

Fall II. Die Zellulosemizelle werden bei der Auflösung der Zellulose vollkommen zerstört, und die Zelluloselösung enthält die isolierten und voneinander unabhängigen Makromoleküle. (Molekulare Lösung.)

Es ist das ausschließliche Verdienst von H. Staudinger und dem Freiburger Laboratorium, diesen Fall aufs eingehendste diskutiert und ihn mit experimentellen Gründen belegt zu haben. Staudinger entwickelte die älteren Vorstellungen der Kolloidchemie weiter und unterschied in zweckmäßiger Weise zwischen Mizellkolloiden und Molekülkolloiden. Allerdings gebraucht Staudinger den Begriff Mizell nicht in dem ursprünglichen und hier wieder unterstellten Sinne, sondern er versteht unter Mizellen eine besondere Art der Assoziation kleiner Moleküle, elektrisch geladene Kolloidteilchen, die polywertige Anionen oder Kationen haben[16]). Staudinger macht die Voraussetzung, daß die Kräfte, die die „Mizellen" zusammenhalten, so gering sind, daß die Mizellen durch Temperaturerhöhung und jedenfalls bei chemischer Umsetzung zerstört würden. In den Ergebnissen der Untersuchung der polymerhomologen Reihen und in der Überführung einzelner Glieder in polymeranaloge Derivate glaubt Staudinger den Beweis sehen zu müssen, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen hochmolekularer Stoffe die Makromoleküle selbst sind und daß sie nicht einen mizellaren Bau besitzen[17]). Als Kriterium für den Lösungszustand der Hochpolymeren wie auch für den Polymerisationsgrad sieht Staudinger die Viskositätsverhältnisse an. Er argumentiert z. B. folgendermaßen: Die spezifische Viskosität einer sehr verdünnten Zelluloselösung in Schweizer's Reagens ist bei verschiedenen Temperaturen annähernd gleich. Daraus ist zu folgern, daß kein mizellarer Bau (Assoziation) der Kolloidteilchen vorliegt, denn dann müßte die spezifische Viskosität bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene sein. Weiter erweist sich bei Überführung einer Reihe von Zelluloseazetaten von verschiedenem Molekulargewicht in eine polymeranaloge Reihe von Zellulosen die spezifische Viskosität ebenfalls als annähernd gleich. In einigen Fällen, insbesondere bei der gegenseitigen Überführung nativer Zellulosen und Nitrozellulosen sah sich Staudinger allerdings zur Diskussion gewisser Hilfsannahmen genötigt. Schließlich muß bemerkt werden, daß gegen die Grundlage der Staudinger'schen Betrachtungen, das Viskositätsgesetz bzw. dessen exakte Gültigkeit, verschiedene Einwendungen erhoben wurden[18]). Von diesen noch unbefriedigenden Verhältnissen abgesehen gestattet das von Staudinger und Mitarbeitern zusammengetragene außerordentlich umfangreiche Tatsachenmaterial, die Lösungszustände der Zellulose, wie der Hochpolymeren überhaupt, unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten. Die Staudinger'sche Auffassung, daß in den Lösungen hochpolymerer Stoffe die Kolloidteilchen die isolierten Fadenmoleküle selbst seien, gewann daher zahlreiche Anhänger.

Fall III. Die Zellulosemizelle bleiben bei der Auflösung der Zellulose erhalten oder sie werden zerstört in Abhängigkeit von besonderen Umständen, z. B. der Art des Lösungsmittels, der Kettenlänge, der Temperatur, der Konzentration. (Mizellare oder molekulare Lösung.)

Dieser Fall ist naturgemäß der komplizierteste, da es sich nicht nur um die grundsätzliche Schwierigkeit handelt, den mizellaren Lösungszustand vom molekularen Lösungszustand zu unterscheiden, sondern dies in Abhängigkeit von zahlreichen Lösungsbedingungen zu tun. Offenbar muß man hier erst recht im Besitz einer zuverlässigen Unterscheidungsmethode sein. Und gerade um eine solche Methode, die es gestattet, mizellaren und molekularen Lösungszustand zuverlässig zu unterscheiden, gehen ja die Bemühungen der Chemiker. Die Unterscheidungsmethode kann eine physikalische oder eine chemische sein, und man stellt sich wohl vor, daß eine rein chemische zu dieser Leistung fähige Methode minder leicht zu finden ist wie eine physikalische. In der Tat sind die bis in die jüngste Zeit vorgeschlagenen Methoden alle physikalischer Natur. Zwei von ihnen wurden bereits erwähnt, die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen nach R. O. Herzog und die Viskositätsmethode Staudinger's. Beide führten zu entgegengesetzten Resultaten, und wir machen hier die gleichen Erfahrungen, wie sie mit der Anwendung physikalischer Methoden auf die Konstitutionsermittlung der hochpolymeren organischen Natur-

[11]) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1945 (1928).

[12]) P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie (Leipzig 1928), 354.

[13]) M. Bergmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2973 (1926).

[14]) Kurt Hess, Chemie der Zellulose (Leipzig 1928).

[15]) K. Hess, Trogus, Akim, Sakurada, Be.. dtsch. chem. Ges. **64**, 408 (1931); Naturwiss. **22**, 473 (1934).

[16]) „Buch" S. 13/14.

[17]) „Buch" S. 36.

[18]) E. O. Kraemer und van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3175 (1932); E. Guth und H. Mark, Erg. exakt. Naturw. **12**, 115 (1933). K. H. Meyer und A. van der Wyk, Z. Elektrochem. **40**, 446 (1934); V. Z. Danes, Kolloid-Z. **68**, 110 (1934); K. H. Meyer und van der Wyk, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 545 (1936); vgl. auch F. Eirich und H. Mark, Hochmolekulare Stoffe in Lösung. Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 1 (1936).

stoffe so häufig gemacht wurden. Die physikalischen Arbeitsmethoden ohne enge Verbindung mit chemischen Untersuchungen führten vielfach zu Irrtümern und Widersprüchen. In jüngster Zeit ist man daher für die Bevorzugung des rein chemischen Experimentes eingetreten[19]), und hiervon soll weiter unten die Rede sein.

Zunächst sollen nun die Anschauungen derjenigen Forscher dagelegt werden, die für den hier diskutierten III. Fall eingetreten sind. Da sind an erster Stelle Kurt H. Meyer und H. Mark zu nennen, von denen insbesondere der erste immer wieder an seinen wohldurchdachten Überlegungen festgehalten hat. Ausgehend von der von Meyer und Mark modifizierten Anschauung über den Bau des kristallisierten Anteils der Zellulose[20]) haben die Autoren einen neuen Gedankengang in die ältere Mizellarthese hineingebracht. Sie nehmen an, daß in hochmolekularen Substanzen vom Typus der natürlichen Gerüststoffe die van der Waals'schen Kräfte, die die Hauptvalenzketten zusammenhalten, sehr groß sind. Diese als Molkohäsions-, Mizellarkräfte, bezeichneten höheren Kräfte sind abhängig von der Länge der Hauptvalenzketten und dem polaren Charakter des Stoffes. Durch Übertragung des Dunkel'schen Gesetzes[21]), wonach sich die Molkohäsion im kondensierten Zustand annähernd additiv zusammensetzt aus Inkrementen für die den Stoff aufbauenden Radikale, errechnen die Autoren, daß die Mizellarkräfte bei sehr langkettigen und viele polare Gruppen enthaltenden Hochpolymeren den Energiegehalt der Hauptvalenzbindungen überschreiten können. Die Hauptvalenzketten sind hiernach von bestimmter Länge an durch Kohäsion fest miteinander verbunden, so daß sie in Lösung sich nicht voneinander trennen, sondern Mizelle bilden. Es ist, wie K. H. Meyer bemerkt[22]), in der Tat interessant, festzustellen, daß die Natur bei ihren Gerüststoffen Verbindungen mit gerade denjenigen Gruppen bevorzugt, die besonders hohe Inkremente der Molkohäsion liefern: der Hydroxylgruppe in Kohlenhydraten, der Säureamidgruppen in Eiweißkörpern. Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Meyer-Mark'sche Anschauungsweise: „Wir haben von allem Anfang an der Überzeugung Ausdruck gegeben, daß die Verhältnisse in den Lösungen der hochpolymeren Substanzen sehr kompliziert sind und daß man im allgemeinen weder einheitliche Mizelle noch isolierte Hauptvalenzketten vor sich hat. Es spricht manches dafür, daß in gewissen Fällen (sehr verdünnte Lösung, relativ hohe Temperatur, besonders starkes Quellungsmittel) auch bei einer bloßen Quellung bereits eine Längsteilung der Mizelle stattfindet, so daß man in der Lösung einen gewissen mizellaren Abbau der Zellulose feststellen kann. Man muß aber den chemischen Abbau der Mizelle durch Sprengen der glukosidischen Sauerstoffbrücke und die mizellare Zerteilung durch Abdeckung der Nebenvalenzen scharf auseinander halten. Wir halten es nach wie vor für wahrscheinlich, daß die im festen Zustand mit Sicherheit nachgewiesenen Mizelle — in sich festgefügte Bündel von Hauptvalenzketten — auch in den Lösungen ihren Zusammenhalt in der Regel nicht verlieren. Der erstere ist irreversibel und bedingt wegen der Abnahme der Kettenlänge gleichzeitig eine Lockerung der mizellaren Struktur, der letztere ist in Lösung unter Umständen reversibel und erhöht die Reaktivität des Produktes außerordentlich, ohne z. B. seine Festigkeit herabzusetzen“[23]). „Daß diese Teilchen aber wegen der starken Solvatation sich von den Mizellen im festen Zustand unterscheiden, unterliegt keinem Zweifel.“[24]) „Bei Mizellen aus sehr langen Hauptvalenzketten wird die Mizelle sehr festgefügt sein, wodurch Unlöslichkeit und festes mechanisches Gefüge zustande kommen. Bei kürzeren Ketten, wie sie bei Abbauprodukten der Zellulose anzunehmen sind, ist das Gefüge lockerer, da die Mizellarkräfte geringer sind. Bei noch kleineren Ketten stellen sich Gleichgewichte zwischen kollöiden Mizellen und kristalloidgelösten Einzelmolekülen ein.“[25])

Die Meyer-Mark'sche Anschauungsweise von den Lösungszuständen der Zellulose ist zur Hauptsache auf eine bewundernswerte Intuition gegründet. Immerhin existiert ein zuverlässiger experimenteller Befund, der darauf hindeutet, daß in den Lösungen sehr hochpolymere Zellulosen in Kupferoxydammoniak und als Viskose Sekundärteilchen vorhanden sind[26]). Die aus Kupferoxydammoniak und Viskose ausgefällte Zellulose gibt ein deutliches Debye-Schererr-Diagramm, was eindeutig zeigt, daß man regellos umherliegende Kristallite oder Mizelle vor sich hat. Die röntgenographisch feststellbaren Kristallite können in zweierlei Weise entstanden sein:

1. Dadurch, daß in der Lösung vorhandene gequollene Sekundärteilchen (Mizelle oder Schwärme) durch den Zusatz des Fällungsmittels entquellen und dadurch röntgenographisch feststellbar werden.

2. Dadurch, daß die isoliert in der Lösung sich befindlichen Hauptvalenzketten beim Ausfällen zusammenkristallisieren.

Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten stellten F. Moll und G. v. Susich[27]) folgende Experimente an: Es wurden Lösungen der Zellulose in Kupferoxydammoniak und als Xanthogenat einmal äußerst rasch, im Bruchteil von Sekunden, das andere Mal sehr langsam, bis zu 8 Tagen, ausgefällt. Die Röntgendiagramme der ausgefällten Zellulosen waren einander gleich. Dasselbe Ergebnis wurde erhalten, als die Zellulose aus 1proz. und aus 5proz. Lösung sowie bei Gegenwart von sehr viel Verunreinigungen (Hemizellulose) regeneriert wurde.

Diesen Experimenten scheint in der Tat eine große Beweiskraft inne zu wohnen, da man es sich kaum vorstellen kann, daß isolierte Hauptvalenzketten bei momentaner Ausfällung zu Kristalliten zusammenzutreten vermögen, da das Mißverhältnis wischen Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit[28]) ein ganz ungeheures ist. Selbstverständlich, und wie bereits Mark[29]) bemerkt, ist es unberechtigt, die Schlüsse aus

[19]) Th. Lieser und Robert Ebert, Ann. Chemie (im Druck).

[20]) K. H. Meyer und H. Mark, Zusammenfassung: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).

[21]) M. Dunkel, Z. physik. Chem., Abt. A **138**, 42 (1928).

[22]) K. H. Meyer, Angew. Chem. **41**, 943 (1928).

[23]) Z. physik. Chem. **2**, 115 (1928).

[24]) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2001 (1931).

[25]) K. H. Meyer, Angew. Chem. **41**, 943 (1928).

[26]) H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932), 108.

[27]) F. Moll und G. v. Susich, Kolloid-Z. **53**, 40 (1930).

[28]) F. Haber, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1719 (1922).

[29]) H. Mark, loc. cit. S. 110.

diesen Versuchen ohne weiteres auf andere Zellulosederivate zu übertragen, vielmehr zeigten die Versuche, daß bei Zellulosenitraten und -azetaten die Güte der nach dem Ausfällen entstehenden Diagramme sehr von der Kettenlänge in der Ausgangslösung abhängig ist, in dem Sinne, daß bei größerer Kettenlänge Sekundärteilchen bevorzugt sind, während sie bei kleinerer Kettenlänge fehlen. Auch hieraus ergibt sich der Hinweis, daß die Prüfung des Lösungszustandes der Zellulose von Fall zu Fall zu erfolgen hat und daß Verallgemeinerungen nicht zulässig sind.

Wenn man die beiden unter II und III diskutierten Fälle, von denen II hauptsächlich von Staudinger, III z. B. von Meyer und Mark verfochten wird, betrachtet, so stellt man fest, daß beide Auffassungen von Voraussetzungen ausgehen, für die eine beweiskräftige experimentelle Stütze an sich nicht erbracht ist. Während Meyer und Mark die Voraussetzung machen, daß die Mizellarkräfte so groß sind, daß sie die Hauptvalenzketten auch in Lösung in der Regel zusammenzuhalten vermögen, hält Staudinger dafür, daß ohne Rücksicht auf die Stärke der Molkohäsionskräfte die Solvatationsenergie imstande ist, jene zu überwinden. Es sollen also die Kräfte, die die Fadenmoleküle im festen Zustand zum Mizell zusammenschließen, abgelöst werden von den Kräften, die vom Lösungsmittel ausgehen[30]).

Es handelte sich nun darum, den Entscheid zwischen beiden Auffassungen herbeizuführen, und zwar wenn irgend möglich auf Grund einer rein chemischen Methode. Es gelang nun unlängst, ein derartiges chemisches Experiment anzustellen, dem der Verfasser eine entscheidende Beweiskraft hinsichtlich der hier zu treffenden Alternative zumaß[31]). Wegen seiner grundsätzlichen Bedeutung und der Tragweite der aus ihm gezogenen Folgerungen sei es zusammenfassend beschrieben.

Es handelte sich um die Aufklärung des Lösungszustandes der Zellulose in Kupferoxydammoniak, und hier war es zunächst nötig, die Natur und die Zusammensetzung der der Lösung zugrunde liegenden Zellulose—Kupfer-Verbindung zu klären. Mit Hilfe einer neuen Methode gelang die Abscheidung dieser Verbindung, deren analytische Zusammensetzung im Gegensatz zu Zusammensetzungen monomolekularer Kohlenhydrate einer stöchiometrischen Formel nicht gehorchte. Es wurde dargetan, daß die Reaktion der Zellulose in Kupferoxydammoniak eine pseudostöchiometrische Reaktion ist[32]). Die der Lösung zugrunde liegende Verbindung entspricht der folgenden Pseudoformel:

$$(C_6H_{10}O_5)\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\begin{matrix}Cu(OH)_2\\Cu(NH_3)_4(OH)_2\\2\end{matrix}\right],$$

wobei der in runder Klammer stehende Ausdruck die im Mizellinnern gelegenen Glukoseanhydridketten darstellt, die der Reaktion nicht zugänglich sind, und der in eckiger Klammer stehende Ausdruck die an der Mizelloberfläche gelegenen Glukoseanhydridketten enthält, die allein mit Kupferhydroxyd bzw. Cuprammin zu reagieren vermögen, und unter der weiteren Voraussetzung, daß sich Mizelloberfläche und Mizellinhalt durchschnittlich annähernd wie 1,1 : 1 verhalten. Es ist nötig, darauf hinzuweisen, daß auch bei zahlreichen anderen Reaktionen der Zellulose, insbesondere auch bei der Xanthogenatreaktion[33]) dasselbe Verhältnis von reagierenden an der Oberfläche des Mizells gelegenen Hauptvalenzketten und nicht reagierenden, im Innern des Mizells gelegenen Ketten vorliegt. Es war dem Verfasser nicht möglich, einen anderen plausiblen Grund einzusehen für die Tatsache, daß in Schweizer's Reagens wie auch als Xanthogenat fast die Hälfte aller vorhandenen $C_6H_{10}O_5$-Reste nicht in Reaktion tritt, als den herangezogenen. Gestützt auf die in den genannten Arbeiten angeführten rein chemischen Experimente sieht es der Verfasser als gesichert an, daß die Zellulose in ihren Lösungen in Kupferoxydammoniak und als Viskose nur bis zu den Mizellen aufgeteilt ist. In diesen Befunden liegt eine experimentelle Stütze für die Meyer-Marksche Auffassung, daß die Molkohäsionskräfte, die den Zusammenhalt der Mizelle bewirken, zum mindesten nicht immer von den Solvatationskräften überwunden werden. Wie bereits oben bemerkt, muß man sich hüten, an einem System gemachte Feststellungen ohne weiteres auf ein anderes zu übertragen. Auch der Verfasser ist sich klar darüber, daß eine Prüfung von Fall zu Fall einsetzen muß, und er glaubt, daß zum mindesten in einem weiteren, nunmehr aufzuführenden Fall eine Klärung erreicht ist.

Vor einiger Zeit wurde beobachtet[34]), daß die großmolekularen organischen Basen imstande sind, bei hinreichender Konzentration und ausreichendem Molekulargewicht die Zellulose in Lösung zu bringen. Diese Fähigkeit besaßen z. B. Tetraalkylammonium-, -phosphonium- und -arsoniumbasen sowie Trialkylsulfonium- und -selenoniumbasen. Die Löseverhältnisse der Tetraalkylammoniumbasen, und zwar die zur Lösung erforderlichen Mindestkonzentrationen, sind in dem folgenden Kurvenbild aufgezeichnet.

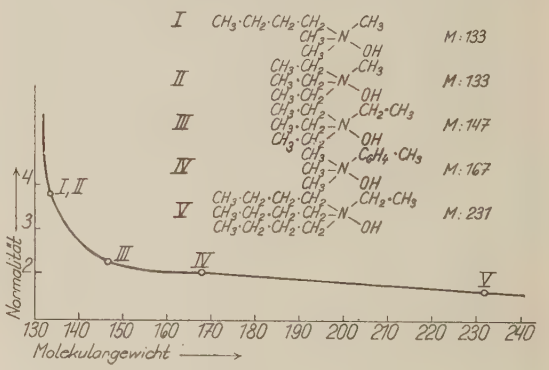

Fig. 1

Man sieht, daß unterhalb eines gewissen Molekulargewichtes der Base auch die höchsten Konzentrationen eine Lösung der Zellulose nicht zu bewirken vermögen. So sind 3,8 n Trimethyl-butyl- und Triäthyl-methyl-ammoniumhydroxyd, die beide das Molekulargewicht 133 haben, noch eben befähigt, Zellulose noch völlig in Lösung zu bringen. Trimethyl-propylammoniumhydroxyd mit dem Molekulargewicht

[30]) Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1173 (1936).
[31]) Th. Lieser, Ann. Chem. **528**, 276 (1937).
[32]) Über die Reaktionsweisen der Zellulose vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Buch S. 122.
[33]) Th. Lieser, Ann. Chem. **464**, 43 (1928); **470**, 104 (1929); **483**, 132 (1930).
[34]) Th. Lieser und Erich Leckzyck, Ann. Chem. **522**, 56 (1936).

119 bewirkt nur noch starke Quellung. — Dafür, daß nicht so sehr das Molekulargewicht des organischen Hydroxyds für die Lösefähigkeit entscheidend ist, als vielmehr das Molekularvolumen, sprechen einmal die Tatsache, daß Zäsiumhydroxyd (Molekulargewicht 149,8) in keiner Konzentration imstande ist, Zellulose in Lösung zu bringen, und weiter die bei den Arsonium- und Selenoniumbasen angetroffenen Verhältnisse. Das Molvolumen der Lösungsmittel wird in das unten zu entwerfende Bild vom Lösungszustand der Zellulose in den organischen Basen eingehen. — Die Frage, worauf das Lösungsvermögen der organischen Basen beruht, wurde in Analogie zu der gewöhnlichen Merzerisierungsreaktion als chemische Reaktion zwischen Zellulose und organischer Base gedeutet dergestalt, daß der Lösung Molekülverbindungen zugrunde liegen. Für diese Auffassung sprechen unter anderem die Befunde, daß die organischen Basen die Zellulose in der Kälte bei niederer Konzentration zu lösen vermögen wie bei höherer Temperatur und daß beim Verdünnen mit Wasser die gelöste Zellulose wieder ausfällt; d. h. die Additionsverbindungen dissoziieren.

Es sprachen nun einige Experimente für die Wahrscheinlichkeit, daß es sich bei der Lösung der Zellulose in organischen Basen um einen von dem als mizellar erkannten Lösungszustand der Zellulose in Kupferoxydammouiak abweichenden Vorgang handelt. Einmal läßt sich die in organischen Basen gelöste Zellulose leicht perxanthogenieren[34]), was zur Voraussetzung haben muß, daß alle Hydroxyde der Zellulose vorher in permutoide Reaktion mit organischer Base getreten sind. Weiter erweist sich native Zellulose auf dem Umwege über die organischen Basen als löslich in etwa 0,7 n Natronlauge[35]). Diese Befunde schienen darauf hinzudeuten, daß die organischen Basen imstande seien, über das Kupferoxydammoniak hinaus die Zellulose mizellar zu destrukturieren, sie aufzuteilen bis zu den isolierten Hauptvalenzketten. In diesem Falle stand zu erwarten, daß die Viskositätsverhältnisse der Zelluloselösungen in organischen Basen durchaus andere sein würden wie in mizellaren Lösungen, z. B. Kupferoxydammoniak. Es wurde daher eine Untersuchung der Viskositätsverhältnisse der Zellulose in den neuen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung[36]) besagen, daß die spezifische Viskosität von gereinigter Baumwolle und Verbandwatte, gelöst in organischen Basen und verdünnt mit 0,7 n Base oder 0,7 n Natronlauge, bei 1% etwa dreimal so groß ist wie die der gleichen Zellulosen in Kupferoxydammoniak. Weiter erwies sich ηsp als temperaturabhängig in dem Sinne, daß sie mit steigender Temperatur geringer wird, sich also der spezifischen Viskosität in Kupferoxydammoniak nähert. Ebenso erwies sie sich im Gegensatz zu der spezifischen Viskosität der Zellulose in Kupferoxydammoniak als etwas konzentrationsabhängig.

Der Verfasser glaubte aus den angetroffenen abweichenden Viskositätsverhältnissen der Zellulose in organischen Basen nicht den Schluß ziehen zu dürfen, daß hier ein grundsätzlich anderer Lösungszustand vorliege wie in sonstigen Zelluloselösungen. Dieses um so weniger, als noch eine andere eigentümliche Beobachtung gemacht wurde, nämlich die, daß die Viskositätsverhältnisse der Zellulose in dem von Traube aufgefundenen Lösungsmittel für Zellulose, dem Kupferäthylendiamin, durchaus analog sind denen in organischen Basen. Für die Lösungen der Zellulose in dem Traube'schen Reagens aber glaubte der Verfasser auf Grund chemischer Befunde (vgl. Fußnote 31) den mizellaren Zustand als gesichert ansehen zu müssen.

Zur Deutung dieser anscheinend widerspruchsvollen Befunde und unter der Voraussetzung, daß der mizellare Charakter der Zelluloselösung in Kupferoxydammoniak feststehe, glaubte der Verfasser diskutieren zu müssen, ob die Viskosität überhaupt ein strenger Ausdruck für die Lösungszustände der Zellulose ist. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die Staudinger'sche Viskositätsbeziehung $\eta sp = K_m \cdot M \cdot c$ zu ihrer exakten Gültigkeit verschiedener Hilfsannahmen bedarf. Die wichtigste dieser Hilfsannahmen steht mit den hier mitgeteilten neuen Experimentalbefunden in Widerspruch. Die sehr großen Unterschiede der spezifischen Viskositäten von ungelösten nativen Zellulosen in Schweizerlösung und polymer-analogen Nitrozellulosen in Butylazetat glaubt Staudinger mit folgender Annahme[37]) erklären zu dürfen. Die nativen Zellulosen stellten sehr hochmolekulare Ester dar, die bei alkalischer Behandlung, z. B. beim Lösen in Schweizer's Reagens und bei intensiver Merzerisierung verseift würden, und die danach einen ähnlichen Polymerisationsgrad aufwiesen wie die zugehörigen Nitrozellulosen[38]). Die gleiche Anschauung, daß durch Alkalieinwirkung eine Spaltung von Valenzbindungen nativer Zellulose viel schneller erfolge als in saurer Lösung, spricht auch af Ekenstam aus[39]), deswegen, weil er für native Zellulose in Schweizer-Lösung mehrfach kleinere spezifische Viskositäten findet wie in Phosphorsäure. Diese Deutung scheidet nach der nunmehrigen Kenntnis der Viskositätsverhältnisse der Zellulose in organischen Basen mit Sicherheit aus, denn die Lösungen der Zellulose in den sehr starken organischen Basen zeigen mehrfach höhere Viskosität wie in der schwachen Schweizer-Base. Anderseits besitzen die Lösungen der Zellulose in dem noch schwächer basischen Kupferäthylendiamin eine ähnlich hohe spezifische Viskosität wie in organischen Basen und konzentrierten anorganischen Säuren. Diese Widersprüche stützen die Anschauung verschiedener Autoren, daß eine einfache Beziehung zwischen Viskosität und Molekülgröße der Zellulose nicht bestehe. Fest scheint hier nur zu stehen, daß hochpolymerer Charakter und Viskosität gleichsinnig zunehmen.

Wenn man sich der vom Verfasser gestützten Ansicht anschließt, daß in Kupferoxydammoniak und in Viskose nicht die isolierten Makromoleküle, sondern die ursprünglichen Zellulosemizelle vorliegen, dann scheint die nächstgelegene Konsequenz die zu sein, daß eine Bestimmung des chemischen Molekular-

[35]) Aus sonstigen Lösungen, z. B. Kupferoxydammoniak, umgefällte noch feuchte Zellulosen bedürfen zur Löslichkeit einer 2 n Natronlauge.

[36]) Th. Lieser und Robert Ebert, Ann. Chem. (im Druck). [Es wurde im Ostwald-Viskosimeter gearbeitet, nachdem Modellmessungen ergeben hatten, daß das Ubbelohde-Viskosimeter zu den gleichen Resultaten führt.]

[37]) H. Staudinger, Cellulosechem. **15**, 66 (1934).

[38]) In einer neuen Untersuchung hält Staudinger es nicht für sicher, ob esterartige Brückenverbindungen zwischen den Fadenmolekülen der nativen Zellulose vorhanden sind. Ann. Chem. **529**, 224 (1937).

[39]) Alf af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 552 (1936).

gewichts[40]) der gelösten Zellulose mit Hilfe physikalischer Methoden, z. B. durch Osmose, Viskosimetrie, Bestimmung in der Ultrazentrifuge, nicht denkbar ist, da man auf diese Weise höchstens das durchschnittliche Mizellgewicht, Teilchengewicht, bestimmen kann. Bei dieser Annahme, daß z. B. das von Staudinger viskosimetrisch ermittelte „Molekulargewicht" der Zellulose deren Mizellgewicht darstelle, würde man aber insofern in Schwierigkeiten kommen, als dann das wirkliche Molekulargewicht — das Gewicht des einzelnen Makromoleküls, dessen sämtliche Atome durch Hauptvalenzen verbunden sind —, um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sein würde, welche Folgerung wiederum im Widerspruch stehen würde mit anderen wohlbegründeten Erfahrungen der Zellulosechemie.

Ehe nun einer plausibleren Betrachtungsweise Ausdruck gegeben wird, sei nochmals zurückgekommen auf die bereits oben angeschnittenen Lösungsverhältnisse der Zellulose in organischen Basen. Gegen die Annahme des gemäß sonstigen Befunden wahrscheinlichen molekularen Lösungszustandes sprach ein partieller Mißerfolg bei den Versuchen, die in organischen Basen gelöste Zellulose permutoid zu verkupfern[41]). Die Ergebnisse der Verkupferung lagen etwa in der Mitte zwischen den für mizellare und permutoide Verkupferung errechneten Werten. Nachdem nun bei der Viskositätsuntersuchung der Zellulose in organischen Basen eine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität beobachtet worden war, lag der Gedanke nahe, die permutoide Verkupferung nochmals zu versuchen, jedoch bei tiefen Temperaturen. In Ausführung dieser Experimente ergab es sich, daß mit sinkender Temperatur die permutoide Verkupferung vollkommener wird, bis bei etwa —24° der theoretische Wert erreicht wird. Je höher polymer die Zellulose ist — je höher die Mizellarkohäsion! — um so tiefer liegt die für die vollkommene permutoide Verkupferung erforderliche Temperatur. Mit diesem Experiment schien das letzte Beweisstück geliefert, das zu einer wohlbegründeten Auffassung vom Lösungszustand der Zellulose in organischen Basen noch fehlte. Dieser stellt sich nunmehr folgendermaßen dar: Die starken organischen Basen sind imstande, bei genügender Volumgröße und ausreichender Konzentration die Zellulose unter Bildung von Molekülverbindungen in Lösung zu bringen, dergestalt, daß sie die an der Mizelloberfläche gelegenen Hauptvalenzketten unter Überwindung der Mizellarkräfte auseinanderdrängen, bis zu den im Mizellinnern gelegenen Fadenmolekülen vordringen und diese gleichfalls unter Bildung von Molekülverbindungen solvatisieren. Tiefe Temperatur begünstigt die Bildung dieser wie aller Molekülverbindungen, bei höherer Temperatur dissoziieren sie. D. h. bei tiefer Temperatur erfolgt permutoide Reaktion, in deren Gefolge molekularer Lösungszustand. Bei höherer Temperatur mit steigender Dissoziation der Molekülverbindungen wächst die Neigung zum mizellaren Lösungszustand. Ganz analoge Verhältnisse dürften, abgesehen von hydrolytischen Einflüssen, bei der Lösung der Zellulose in den konzentrierten anorganischen Säuren vorliegen. Beide Agenzien mit ihrem vehementen Charakter nehmen eine besondere Stellung unter den „Lösungsmitteln" für Zellulose ein. Die „gelinden" Lösungsmittel hingegen, z. B. Schweizer's Reagens, vermögen die Mizellarkräfte der hochpolymeren Zellulosen nicht zu überwinden.

Wenn wir es jetzt als gesichert ansehen, daß die Zellulose in Kupferoxydammoniak und Kupferäthylendiamin mizellar, in organischen Basen bei tiefer Temperatur molekular gelöst ist, und nunmehr bedenken, daß die spezifischen Viskositäten trotz verschiedener Lösungszustände gleich bzw. gleicher Größenordnung sind, so muß man zu der Frage kommen, ob die Viskositätsverhältnisse beim Vorliegen von Linearkolloiden überhaupt einen Ausdruck für den Lösungszustand darstellen. Der Verfasser möchte diese Auffassung zur Diskussion stellen, daß mizellare und molekulare Zelluloselösungen ceteris paribus annähernd gleiche spezifische Viskosität besitzen. Ob also z. B. 50 Fadenmoleküle isoliert voneinander vorliegen oder ob sie zu einem Mizell zusammengeschlossen sind, ihre spezifischen Viskositäten sind von gleicher Größenordnung. Diese Anschauung vermag die meisten Widersprüche zu erklären. Es wird verständlich, wenn polymerhomologe Reihen nach Staudinger gleichmäßig ansteigende spezifische Viskosität besitzen, da die mit steigender Kettenlänge wachsenden Mizellarkräfte wohl ein kompaktes Mizell zu formieren vermögen, dieses aber in seinem viskosimetrischen Verhalten in keinem Stadium zum Ausdruck kommt. Weiter wird begreiflich, warum polymeranaloge Reihen eine ähnliche spezifische Viskosität zeigen. Bei Zellulosederivaten, deren Hydroxyle abgedeckt sind, z. B. durch Veresterung, Verätherung[41]), ist es sehr wohl möglich, daß sie infolge mangelnder polarer Gruppen eine verminderte mizellare Kohäsion besitzen, und daß sie infolgedessen leicht bis zu den isolierten Fadenmolekülen aufgeteilt werden können. Dieser Möglichkeit steht derzeit nichts im Wege, und tatsächlich deuten die von Katz und Samwell[42]) durchgeführten Spreitungsversuche mit Azetylzellulose auf molekularen Lösungszustand hin. In anderen Fällen wieder wiesen Spreitungsversuche auf das Vorliegen von Aggregaten hin[43]). Für Nitrozellulose kam Matthieu[44]) auf Grund des Zusammenhangs zwischen Lösungskonzentration und Ausbildung der Röntgendiagramme zu dem Schluß, daß in ganz verdünnten Lösungen einzelne Fadenmoleküle voneinander praktisch isoliert seien, daß sich aber mit zunehmender Konzentration Gruppen ausbilden, die für die Natur der entsprechenden Diagramme von Wichtigkeit seien. Bemerkenswert ist Matthieu's Meinung: Die wiederholt diskutierte Alternative isolierte Ketten einerseits, Schwärme anderseits werde hierdurch zu einer Frage über das Ausmaß der Aggregation abgeschwächt und führe zugleich zu einer Reihe neuer Probleme: Wie die Aggregation abhänge von der Konzentration, der Temperatur, der Kettenlänge, der Natur des Quellungsmittels usw. — Der von Staudinger viskosimetrisch ermittelten Molekulargröße ist die vom Verfasser dargelegte Auffassung an sich ebenfalls nicht

[40]) Vgl. zur Definition H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2357 (1935).

[41]) Nach K. H. Meyer und H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. B **2**, 138 (1928), erreicht man dann in allen Fällen permutoide Quellbarkeit der Mizelle, und das Röntgenogramm verschwindet bei der Quellung weitgehend.

[42]) Katz und Samwell, Ann. Chem. **472**, 241 (1929); **474**, 296 (1929).

[43]) Zocher und Stiebel, Z. physik. Chem., Abt. A **147**, 401 (1930).

[44]) Ref. von H. Mark, Naturwiss. **21**, 198 (1933).

hinderlich. Weiter widerspricht die von verschiedenen Autoren gemachte Beobachtung, daß aus Lösung umgefällte Zellulosen noch feucht löslich sind in Natronlauge, nicht der Möglichkeit eines vorherigen mizellaren Lösungszustandes der Zellulose. Ebenso wie eine mizellare Absättigung der Zellulose mit Kupferhydroxyd bzw. Kuprammin oder sogar eine partielle mizellare Xanthogenierung genügt, um Löslichkeit des ganzen Mizells herbeizuführen, reicht auch mizellare Bildung der Zellulose—Alkali—Molekül-Verbindung aus zur Löslichkeit. Dahingehend sei die jüngst von Staudinger[45]) entwickelte Vorstellung variiert. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß es durchaus nicht nötig ist, die Existenz von Hauptvalenzbrückenverbindungen zwischen den Fadenmolekülen der nativen Zellulose anzunehmen, wie Staudinger einerseits (vgl. Fußnote 37) und af Ekenstam anderseits (vgl. Fußnote 39) aus Viskositätsuntersuchungen und Staudinger und Daumiller[46]) auf Grund der Unlöslichkeit azetylierter nativer Zellulose schließen. Jene Verhältnisse wurden oben erörtert; für diese genügt die Vorstellung, daß bei den höchstpolymeren Zellulosen die Mizellarkohäsion auch nach Abdeckung der polaren Gruppen stark genug ist, um die Fadenmoleküle zusammenzuhalten, und daß das riesige „koordinative Molekül" eben nicht löslich ist.

Schließlich bedeuten die Ergebnisse, die bei der Regenerierung von Zellulosen aus ihren Lösungen angetroffen wurden, eine weitere Stütze für die hier präzisierte Meyer-Mark'sche Anschauung, daß die Zellulose in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad eine starke Neigung besitzt, ihre ursprünglichen Mizelle in der Lösung zu erhalten. Wie schon früher mitgeteilt (vgl. Fußnote 31), führt die Verkupferungsmethode zu dem Ergebnis, daß auch aus anorganischen Säuren und den starken organischen Basen regenerierte Zellulosen ein ganz ähnliches Verhältnis von Mizelloberfläche zu Mizellinhalt besitzen wie die nativen Zellulosen. Dieser Befund ist nur zu vereinigen mit der Erklärung, daß auch in diesen Agenzien die Mizellarkräfte selbst bei völliger permutoider Reaktion zu einem wenigstens sehr geringen Teil erhalten bleiben, so daß sie ausgehend von diesem geringen Rest bei der „Entquellung", der Regenerierung, sich sukzessive verstärkend die ursprünglichen Mizelle wieder aufzubauen vermögen.

[45]) H. Staudinger, Ann. Chem. **529**, 227 (1937).
[46]) H. Staudinger und Daumiller, Ann. Chem. **529**, 223 (1937).

Zusammenfassung.

Ausgehend von einer Darstellung der Auffassungen verschiedener Autoren über die Lösungszustände der Zellulose wurde eine durch neue Experimente gestützte präzisierte Anschauungsweise dargelegt, die auf Vorstellungen zurückgeht, die von K. H. Meyer und H. Mark entwickelt wurden. Gemäß dieser Betrachtungsweise besitzen die Lösungen der Zellulose in Kupferoxydammoniak und Kupferäthylendiamin, wie auch als Xanthogenat, mizellaren Charakter, während in organischen Basen, und wahrscheinlich in anorganischen Säuren, bei tiefer Temperatur die isolierten Fadenmoleküle existieren, die mit steigender Temperatur zur Rückbildung der ursprünglichen Mizelle neigen. — Es wurde die Auffassung ausgesprochen, daß die Viskositätsverhältnisse keinen charakteristischen Ausdruck darstellen für die Lösungszustände der Zellulose.

Referate.

I. Grenzschichtforschung.

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw.)

Bond, W. N., **Die Oberflächenspannung einer bewegten Wasserfläche.** (Proc. physic. Soc. **47**, 549, 1935.)

Zwei koaxial gegeneinander gerichtete zylindrische Flüssigkeitsstrahlen breiten sich am Treffpunkt zu einer kreisförmigen Scheibe aus, deren Ebene senkrecht zur Achse der Strahlen liegt und aus deren Radius sich die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnen läßt. Sie wurde auf diesem Wege für Leitungswasser zu 73,83 $\pm$ 0,13 dyn/cm bei 15° gefunden. Die Vorteile dieser Methode sind: rasche Erneuerung der Oberfläche (etwa 80mal in der Sekunde) und Unabhängigkeit vom Kontaktwinkel. F. Erbe.

Puls, H. O., **Die Oberflächenspannung einer bewegten Quecksilberfläche.** (Philos. Mag. (7), **22**, 970, 1936.)

Nach der Methode von Bond (vgl. vorst. Ref.), an der kleine Verbesserungen angebracht wurden, wurde die Oberflächenspannung von Quecksilber zu 475,5 $\pm$ 2 dyn/cm bei 20° bestimmt. F. Erbe.

II. Film- und Fadenforschung.

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Dervichian, D. G., und M. Joly, **Über die Viskosität monomolekularer Oberflächenschichten.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1318, 1937.)

Verff. untersuchen die Viskosität von auf Wasser befindlichen Filmen von Fettsäuren und Fetten mit Hilfe eines zweigeteilten Gefäßes, dessen Scheidewand einen hinsichtlich Weite und Länge veränderlichen Kanal aufweist; die Druckdifferenz zwischen den beiden Abteilungen wird durch bewegliche Kolben geregelt. Bei konstanter Kanalweite ist die Durchflußgeschwindigkeit für eine und dieselbe auf die Wasserfläche gebrachte Substanz proportional der Druckdifferenz und umgekehrt proportional der Kanallänge. Beim Vergleich der verschiedenen Substanzen untereinander werden die Unterschiede der Durchflußgeschwindigkeiten um so deutlicher, je enger der Kanal ist; oberhalb eines gewissen Kanaldurchmessers werden die Strömungsgeschwinigkeiten der verschiedenen Filme gleich. Das kommt daher, daß der Widerstand gegen die Strömung sich aus zwei Faktoren zusammensetzt. Die im Innern der Oberflächenschicht selbst stattfindende Reibung, also die eigentliche Viskosität des Films, kommt vorwiegend

in den engen Kanälen zum Ausdruck. Im weiten Kanal wird in der Hauptsache die Reibung des Films auf dem Wasser und die Reibung zwischen den verschiedenen Wasserschichten gemessen, auf die die Natur des untersuchten Stoffes ohne Einfluß ist. P. M.

III. Kolloidforschung.

Te-Tchao, Ouang, **Über die Größe in Luft suspendierter Rauchteilchen.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 852, 1937.)

Verf. hat kürzlich (C. R. Acad. Sci. **203**, 855, 1936) die Konzentration der Teilchen eines in Luft suspendierten homogenen Rauches bestimmt. Unter der Annahme, daß die Rauchteilchen sphärisch und von einem spezifischen Gewicht von annähernd 1 sind, erlaubt das Ergebnis dieser Messung, aus den Massen der der Verbrennung unterworfenen Substanz und der Asche und dem Gesamtvolumen des entwickelten Rauchs die Größe der Rauchpartikel zu berechnen. Diese Rechnung ergibt einen Radius von $2{,}59 \cdot 10^{-5}$ cm. Dieses Resultat stimmt mit den aus der Einstein-Langevin'schen Gleichung der Brown'schen Bewegung, aus der Wilson-Millikan'schen Gleichung des zum Gravitationsausgleich nötigen elektrischen Feldes und aus der Stokes-Cunningham'schen Gleichung der Fallgeschwindigkeit der Teilchen errechneten Werten sehr gut überein. P. M.

Bouchet, L., **Hervorrufung des kolloiden Zustands durch Einwirkung verschiedener Zinkproben auf einige Mineralwässer.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1068, 1937.)

Läßt man einige Gramm extrareines amerikanisches Zink oder Zink von Vieille-Montagne mit 200 ccm bestimmter Mineralwässer, besonders des Wassers von Saint-Amant-Tallende (Puy-de-Dôme) in Kontakt, so entsteht nach etwa einer Woche eine schöne blaue Färbung, die etwa 8 Tage nach Entfernung des Zinks wieder verschwindet. Mit dem Ultramikroskop beobachtet man auch nach dem Verschwinden der Bläufärbung lebhafte Brown'sche Bewegung. P. M.

Gavoret, J., **Quantitative Untersuchung der Adsorption metallischer Kationen an Zellulose. Der isoelektrische Punkt der Zellulose.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1643, 1937.)

Die Adsorption von Blei an Zellulose weist bei p_H 2,7 einen kritischen Punkt auf, unterhalb dessen keine Adsorption mehr statthat. Oberhalb des kritischen p_H nimmt die Adsorption rasch zu. Die Konzentration der Bleilösung und die Form der Zellulose (Watte oder Papierbrei) haben auf die Lage des kritischen Punkts keinen Einfluß. Wahrscheinlich liegt der isoelektrische Punkt der Zellulose wenig unterhalb p_H 2,7, bei welchem Wert das Blei die Zellulose umladet und damit zur Adsorption ungeeignet macht. Auch Kataphoreseversuche machen einen isoelektrischen Punkt der Zellulose in der Nachbarschaft von p_H 2,7 wahrscheinlich. P. M.

Veil, S., **Über den Potentialabfall in unter Spannung gesetzter Gelatine.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1645, 1937.)

Untersuchungen mit der Sondenelektrode ergeben, daß in einem unter Spannung gesetzten Gelatinegel zunächst nur in der Nähe der Kathode ein wesentlicher Potentialabfall auftritt. Nach und nach stellt sich dann auch an der Anode ein weiterer Potentialsprung ein, dessen Ausmaß über das des ersten hinausgehen kann, und der mittlere geradlinige Teil der Potentialkurve wird mehr und mehr horizontal. In genügend ausgedehnten Feldern strebt der Potentialabfall der elektrodenfernen Bereiche mehr und mehr Null zu. P. M.

Jausserau, C., **Anomalien der Lichtstreuung durch kolloide Silberlösungen.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1646, 1937.)

Die in Licht verschiedener Wellenlänge von kolloiden Silberlösungen verursachten Brechungen stimmen mit den Werten überein, die man mittels der Mie-Gans-Happel'schen Theorie (Ann. d. Physik. **29**, 277, 1912) berechnen kann. Die Anwesenheit des Schutzkolloids stört also die Beobachtungen nicht, und in der Berechnung des Brechungsindex der kolloiden Silberlösungen kann man für das disperse Metall die optischen Konstanten des Metalls im festen Zustand einsetzen. P. M.

Bosschieter, G., und J. Errera, **Die Infrarotabsorptionsspektren flüssigen, festen und gelösten Wassers.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1719, 1937.)

Während das Infrarotsprektrum in CCl_4 oder CS_2 in sehr geringer Konzentration gelösten Wassers dem des Wasserdampfs sehr ähnlich ist, zeigen die entsprechenden Kurven weniger μ dicker Schichten von reinem Wasser oder Eis ein völlig abweichendes Verhalten. Das rührt daher, daß in den genannten Lösungen keine Wasserstoffbindungsmöglichkeiten bestehen, so daß das gesamte Wasser wie im Dampf in Form von Monomolekülen vorliegt. Im reinen Wasser und im Eis fehlen diese Dampfmonomoleküle völlig; hier besteht vielmehr ein Netz von Polymolekülen, deren Bindungen übrigens ständig wechseln. P. M.

Auger, V., und N. Ivanoff, **Molybdänblau. Über das amorphe kolloide Molybdänblau.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1815, 1937.)

Seit der Untersuchung des Molybdänblaus durch Berzelius im Jahre 1826 ist ein gutes Dutzend von Molybdänblaus als verschiedene chemische Körper beschrieben worden. Jedoch hat nur Guichard (C. R. Acad. Sci. **131**, 389, 1900) ein Verfahren zur Herstellung eines Molybdänblaus konstanter Zusammensetzung angegeben. Verff. untersuchen die Bildung von Molybdänblau unter den verschiedensten Bedingungen und kommen zu dem Schluß, daß es bisher nur ein einziges Molybdänblau gibt, nämlich das Guichard's, und alle anderen auf Verunreinigungen beruhten. Dieses Blau hat die Bruttoformel Mo_6O_{17}, $7\,H_2O$; es ist amorph und kolloid und stellt einen in wässeriger Dispersion ionisierbaren Komplex dar, dessen Konstante der der Molybdänsäure benachbart ist. P. M.

White, P., **Die Theorie der elektroosmotischen Zirkulation in geschlossenen Gefäßen.** (Philos. Mag. (7), **23**, 811, 1937.)

Um Fehlerquellen bei elektrophoretischen Messungen zu eliminieren, müssen Abänderungen der v. Smoluchowski'schen Theorie in Betracht gezogen werden. Daraus leiten sich zwei Vorschläge ab: a) Es ist eine Korrektur anzubringen für den Fall, daß die Parabel, die die elektroosmotische Geschwindigkeitsverteilung in einer geschlossenen rechtwinkligen Kammer darstellt, nicht symmetrisch in der

Kammer liegt. Dazu genügt z. B., daß das Glas der Ober- und Unterseite nicht genau die gleiche Zusammensetzung hat. Konvektion oder Sedimentation kommt dagegen als Ursache meist nicht in Frage. b) Die ultramikroskopische Beobachtung soll in einem Abstand von der Kammerwand erfolgen, der mindestens das $1^1/_2$fache der Kammertiefe beträgt, da sonst der Fehler durch die elektroosmotische Hemmung an dieser Wand größer als 1 Proz. ist. F. Erbe.

Lane, T. B., und Paul White, **Eine verbesserte Methode zur ultramikroskopischen Messung der Elektrophorese.** (Philos. Mag. (7), **23**, 824, 1937.)

Wie an Graphithydrosolen gezeigt wird, liefert die übliche ultramikroskopische Meßmethode der Elektrophorese Fehler bis zu 30 Proz. des wahren Wertes, wenn die Geschwindigkeit der Solteilchen nur in einer der beiden Ebenen, die die Theorie v. Smoluchowski's fordert (21,1 Proz. der Kammertiefe von oben oder unten gerechnet), gemessen wird. Wegen unsymmetrischer Lage der Geschwindigkeitsparabel in der Kammer (vgl. vorst. Ref.) muß die Messung vielmehr in beiden Ebenen erfolgen, das arithmetische Mittel ist dann der wahre Wert (wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 2,5 Proz.). F. Erbe.

Crowther, J. A., und H. Liebmann, **Eine Einwirkung von Röntgenstrahlen auf das ζ-Potential von kolloidem Graphit.** (Nature **140**, 28, 1937.)

Ein stabiles elektrolytarmes Graphithydrosol (mit Spuren Ammoniak), dessen ζ-Potential sich durch Monate nicht änderte, wurde mit wachsenden Dosen Röntgenstrahlung behandelt. Schon 25 *r* erhöhten das negative ζ-Potential um 5—10 Proz., 85 *r* erniedrigten es in ähnlichem Maße, bei 150 *r* lag wieder ein Maximum, und so setzte sich die wellenförmige Kurve fort mit gleichbleibender Amplitude aber wachsender Wellenlänge bis zu Dosen von 25000 *r*. Ähnlich war die Wirkung von γ-Strahlen. Die Messungen des ζ-Potentials erfolgten nach der Methode von Lane und White (vgl. vorst. Ref.). F. Erbe.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Seifriz, W., **Spiererlinse und kolloide Struktur.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 136, 1936.)

Die Spierer'sche Linse ist ein Ölimmersions-Objektiv, das zentral auf der Hinterseite der Frontlinse einen etwa $^1/_7$ der ganzen Öffnung bedeckenden Metallspiegel trägt. Die Beleuchtung erfolgt durch ein schmales Lichtbündel koaxial von unten. Da alles direkte Licht von dem Spiegel reflektiert wird, ist die Wirkung die eines Dunkelfeldsystems. Verf. widerlegt zunächst die theoretischen Einwände von Clifford und Cameron (Ind. Engng. Chem. **26**, 1209, 1934) gegen diese Konstruktion. Die praktischen Grenzen der Anwendbarkeit sind für die Spiererlinse die gleichen wie für jedes andere Dunkelfeldsystem; in vielen Fällen treten also Beugungslinien auf, die im Objekt nicht enthalten sind, in anderen Fällen läßt sich dies vermeiden. Daß die Spiererlinse z. B. von Protoplasma und von Zellulose ähnliche oder gleiche Bilder liefert, ist in einer oberflächlichen Ähnlichkeit beider Systeme begründet, ebenso ist es verständlich, daß Kohle und Zellulose ähnliche Bilder liefern. Verschiedene Strukturen werden auch von der Spiererlinse verschieden abgebildet, was Aufnahmen von R. Thiessen von Kohle und Ramiefaser zeigen. Bestätigungen von Aufnahmen mit der Spiererlinse wurden verschiedentlich mit anderen Methoden erbracht (Hellfeld, Cardioidkondensor). Der von Siedentopf behandelte Fall einer Linse mit zentralem Fleck, der $^1/_2$ der Apertur bedeckt, kann nicht gegen die Spiererlinse herangezogen werden.

Die auf den Spiereraufnahmen von Zellulose sichtbaren stäbchenförmigen Einzelteilchen, die „Supermizellen", haben eine Länge von etwa 2 μ. Das entspricht dem von Kraemer und Mitarbeitern auf anderem Wege festgestellten Wert für die Länge des Zellulosemoleküls von 1,7 μ. F. Erbe.

Bond, W. N., **Die Viskosität der Luft.** (Proc. physic. Soc. **49**, 205, 1937.)

Die Viskosität trockener Luft bei Atmosphärendruck wurde nach einer Kapillarrohrmethode zu $(1834{,}7 \pm 0{,}8) \cdot 10^{-7}$ cgs-Einheiten bei 23° gemessen. F. Erbe.

VI. Biochemie und Medizin.

Achard, Ch., A. Boutaric und P. Berthier, **Untersuchungen über die Viskosität von Gallelösungen.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1049, 1937.)

Aus der Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration der Lösungen von Ochsengalle in Wasser ergibt sich, daß die Quellung der Kolloidpartikel in der Galle nur relativ schwach ist. Nach der Einstein'schen Formel nehmen die rein gelösten Substanzen den 2,55fachen, nach der Kunitz'schen Formel sogar nur den 1,31fachen Raum ein, den sie in trockenem Zustand beanspruchen. P. M.

Boehm, G., **Über die Form der Mizellen des Stromaeiweißes. Ein Beitrag zur Strukturfrage der roten Blutkörperchen.** (Biochem. Z. **282**, 32, 1935.)

Als Ausgangsmaterial für die Versuche dient ein unter besonders schonenden Bedingungen hergestelltes Stromaeiweiß. Es wird aus den von Leukozyten befreiten roten Blutzellen eines oxalathaltigen Kalbsblutes durch CO_2 gesättigtes Wasser bei 0 Grad ausgeflockt und in der Kälte abzentrifugiert. Die Auflösung des gut gewaschenen Niederschlages erfolgt ebenfalls unter Eiskühlung mit einer Mischung von p_H 7,7 aus gleichen Teilen einer 1,25 mol. $LiClO_4$-Lösung mit einer doppelt konzentrierten Boratpufferlösung. Es entsteht eine stark fadenziehende Gallerte von p_H 6,5—7,1, die nach zweistündigem Durchrühren durch grobporige Glasfilternutschen homogenisiert und schließlich von ungelösten Anteilen abzentrifugiert wird. Durch Dialyse der so erhaltenen nur schwach opaleszenten Lösung wird der Salzgehalt auf etwa 0,2 mol. $LiClO_4$ herabgesetzt, wobei keine Ausflockung eintritt. Der Proteingehalt der Lösung wird nach Kjeldahl bestimmt. Die Viskosität wird nach der Methode von Ubbelohde bei Anwendung von Drucken zwischen 1,5 und 50 cm Hg ermittelt und die erhaltenen relativen Zähigkeitswerte zur besseren Vergleichbarkeit mit Hilfe der Formel $8\nu / 3r^3t\pi$ (H. Kröpelin, Kolloid-Z. **47**, 294, 1929) auf gleiches Gefälle reduziert. Zur Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung wird der früher (Boehm und Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1378, 1931) beschriebene und inzwischen verbesserte Rotationsapparat benutzt. Wie die optische Untersuchung ergibt, zeigen die Stromaeiweißlösungen eine gut meßbare Doppelbrechung und außerdem bei allen untersuchten Konzentrationen und Strömungsgefällen einen Ausrichtungswinkel von 90°. Der

Charakter der Doppelbrechung ist im Gegensatz zu anderen Proteinen negativ in bezug auf die Strömungsrichtung. Bei kleinen Gefällen ist die Doppelbrechung diesem proportional, bei höheren ist der Anstieg der Strömungsdoppelbrechung verlangsamt und schließlich scheinbar konstant. Die optischen Erscheinungen sprechen für das Vorhandensein von fadenförmigen Mizellen mit einem Breiten- zu Längenverhältnis von Eins zu mehreren Tausend. Dieselben werden bei p_H-Änderung von 6,3—7,0 durch Ladungswechsel nicht deformiert, da in diesem Bereich der Ausrichtungswinkel derselbe bleibt. Aus den Zähigkeitsmessungen geht hervor, daß sich eine „Elastizität" des Stromaeiweißes nur bei hohen Konzentrationen (0,51 Proz.) nachweisen läßt.

Die starke Raumbeanspruchung der im Stromaeiweiß vorliegenden Fadenmizellen ist eine so große, daß nur wässerige Lösungen mit höchstens 3—4 Proz. hergestellt werden können. Da in den Erythrozyten nur 4 Proz. „Stromaprotein" enthalten ist, kann dasselbe nicht nur in der Membran konzentriert enthalten sein, sondern es muß das Blutkörperchen auch im Innern als „räumliches Fachwerk" durchsetzen. Somit kann an der Existenz eines „Stromas" neben einer Membran nicht gezweifelt werden. Sch.

Grönwall, A. **Über die Verteilung der Isoagglutinine in durch Elektrophorese fraktioniertem Blutserum.** (Biochem. Z. **282**, 257, 1935.)

Nach früheren Untersuchungen des Verfassers (Kungl. Fysiogr. Sällsk i Lund Förh. **5**, 13, 1935) ist es möglich, durch weit getriebene Elektrophorese das Blutserum in mehrere Eiweißfraktionen verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit aufzuteilen. Unterwirft man menschliches Serum der Blutgruppe 0 etwa 24—36 Stunden lang der Elektrophorese, so erstreckt sich bei den angewandten Versuchsbedingungen die anodische Wanderung der Eiweißkörper auf eine Länge von maximal 200 mm. Auf dieser Wanderungsstrecke heben sich 4—6 verschiedene Eiweißschichten ab, die schon bei durchfallendem Tageslicht an ihren scharf ausgeprägten Grenzschichten erkannt werden können. Die zwischen zwei Grenzschichten befindlichen Eiweißsäulen erweisen sich als homogen in bezug auf Eiweißgehalt, Refraktion und die untere Fällungsgrenze für Ammoniumsulfat. Dagegen unterscheiden sich die einzelnen Fraktionen unter sich dadurch, daß der Proteingehalt unter jeder Schicht sprungshaft ansteigt und die untere Fällungsgrenze sukzessive niedriger wird. Die Isoagglutinine α und β sind beide stets an dieselben Fraktionen gebunden. Im Versuch 1 befinden sich die agglutininhaltigen Proteine zwischen der 3. und 5. Grenzschicht. Sie sind schon bei 30proz. Sättigung mit Ammonsulfat fällbar. Unterhalb der 4. Grenzschicht steigt der bis dahin konstante Agglutinintiter sprunghaft an, während er sich unterhalb der 5. Grenzschicht wieder konstant einstellt, obwohl hier der Eiweißgehalt eine sprunghafte Vergrößerung erfährt. In drei weiteren Versuchen sind die Isoagglutinine ebenfalls an eine oder zwei Eiweißfraktionen von bestimmter mäßiger Wanderungsgeschwindigkeit gebunden, die stets durch ihre Fällbarkeit bei bereits 30proz. Sättigung mit Ammonsulfat charakterisiert sind. Sch.

Mellander, O., **Kataphoretische Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse des Cholesterins im Blutserum.** (Biochem. Z. **277**, 305, 1935.)

Um die Bindungsverhältnisse des Cholesterins an die Eiweißfraktionen des Serums zu untersuchen, wird frisches Pferde-, Rinder- und Menschenserum im Zellenapparat von Theorell (Biochem. Z. **275**, 1, 1934) der Kataphorese unterworfen. Verfolgt man die Wanderung des Cholesterins sowie der Globuline und Albumine durch Analyse der verschiedenen Zellinhalte nach der Kataphorese, so findet man eine kleine Menge Cholesterin (0,23—1.14 Proz. der Gesamtcholesterinmenge), die infolge ihrer stärker negativen Ladung schneller abwandert als die Eiweißkörper, in eiweißfreiem Zustand in der der Anode am nächsten liegenden Zelle. Hieraus geht hervor, daß wenigstens ein Teil des Serumcholesterins nicht an Eiweiß gebunden ist. In dem der Zelle mit eiweißfreiem Cholesterin benachbarten Raum der Anodenseite wird nach der Kataphorese regelmäßig Albumin und Cholesterin und meist kein Globulin gefunden Die kathodische Grenzschicht ist cholesterinfrei und enthält vorwiegend nur Globulin. Das Verhältnis Cholesterin/Globulin und Cholesterin/Albumin ist nach der Kataphorese in den einzelnen Zellen durchaus verschieden. Man kann hieraus schließen, daß die Methode der Kataphorese des Serums für das Vorhandensein einer Bindung von Cholesterin an Eiweiß zwar keine sicheren Anhaltspunkte liefert, daß aber, falls eine solche Bindung tatsächlich existiert, sie nur durch Teilfraktionen von Albumin oder Globulin zustande kommt. Sch.

Scheuring, H., **Über den Kalzium-Stoffwechsel in der ersten Phase der Blutgerinnung. III. Mitteilung: Mechanismus der Thrombenbildung.** (Biochem. Z. **283**, 1, 1935.)

Mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Bestimmungsmethode des negativen Kalziumkomplexes durch Adsorption an $BaSO_4$ wird nachgewiesen, daß ein Zusatz von Kalziumchlorid zum Serum bis zu einem Gehalt von 70 mg-Proz. Gesamt-Ca ein Ansteigen der absoluten Menge des negativen Kalziumkomplexes verursacht. Erst nach Überschreiten dieser Konzentration sinkt die Menge desselben. Der größte Prozentsatz an negativem Ca-Komplex in bezug auf Gesamt-Ca liegt jedoch bei der physiologischen Kalziumkonzentration. Da sich bei Herabsetzung der Konzentration der freien Kalziumionen durch Dialyse eine Herabsetzung des absoluten Gehaltes an negativem Kalziumkomplex ergibt und bei Entfernung des letzteren eine Nachbildung aus dem Bestand an freien Ca-Ionen des Serums erfolgt, kann ein Gleichgewichtszustand zwischen Kalzium in negativer kolloider Bindung und freien Kalziumionen angenommen werden. In diesem Gleichgewicht ist das Thrombogen nach den Ergebnissen der früheren Untersuchungen in folgender Weise beteiligt:

$$\text{Thrombogen} + Ca^{++} \rightleftarrows \text{negat. Ca-Komplex.}$$

Da jedoch unter „Thrombogen" derjenige Gerinnungsfaktor zu verstehen ist, der Affinitäten zur Thrombokinase aufweist und anderseits derartige Affinitäten nur zwischen Thrombokinase und negativem Kalziumkomplex nachgewiesen werden konnten, ist es nötig, den Begriff Prothrombogen für den Blutbestandteil einzuführen, der mit dem Kalziumion in Reaktion tritt und den negativen Ca-Komplex mit Thrombogen zu bezeichnen. Demnach vollzieht sich die Bildung des Thrombogens (negativer Ca-Komplex) nach folgendem Gleichgewicht:

$$\text{Prothrombogen} + Ca^{++} \rightleftarrows \text{Thrombogen.}$$

Die hemmende Wirkung des Kalzium- bzw. Prothrombogenüberschusses auf die Gerinnung beruht

nach Ansicht des Verfassers auf der Bildung inaktiver Stoffe von andersartiger Zusammensetzung als Thrombogen.

Auf Zusatz von Thrombokinase wird die Menge des negativen Kalziumkomplexes vergrößert. Die unter diesen Bedingungen entstehende Neubildung wird mit Thrombinkalk bezeichnet. Seine Menge hängt nur von der Menge des im Serum vorhandenen negativen Ca-Komplexes (Thrombogen) ab. Letztere bildet sich nach dem Massenwirkungsgesetz in dem Maße aus ihren Komponenten nach, wie sie durch Überführung in Thrombinkalk dem Gleichgewicht entzogen wird.

Die Reaktion zwischen Thrombogen und Thrombokinase unterliegt ebenfalls dem Gesetz der Massenwirkung:

$$\text{Thrombogen} + \text{Thrombokinase} \rightleftarrows \text{Thrombin}.$$

Die bei Thrombokinaseüberschuß beobachtete Gerinnungshemmung kann entweder durch Bindung an Thrombin und Neutralisation desselben oder durch die Bildung einer gerinnungsinaktiven Substanz mit dem Thrombogen erklärt werden. Im letzteren Falle muß eine Verminderung des negativen Ca-Komplexes auch die Thrombinmenge herabsetzen. Die enge Beziehung zwischen Thrombogenbildung und Thrombinbildung kann durch folgendes Gleichgewicht ausgedrückt werden:

$$\text{Prothrombin} + Ca^{++} \rightleftarrows \text{Thrombogen} + \text{Thrombokinase} \rightleftarrows \text{Thrombin}.$$

Sch.

Bechhold, H., und F. Erbe, **Zur Biologie der Kartoffel. XVI. Mitteilung. Studie über die Kolloidstruktur der Kartoffelknolle.** (Arbeiten aus d. Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtschaft **20**, 111, 1932.)

Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der „Kupferprobe" zur Feststellung des Kartoffelabbaus. (Phytopatholog. Z. **9**, 259, 1936.)

Der Kartoffelabbau ist die bekannte Erscheinung, daß eine Kartoffelsorte, die auf demselben Boden mehrfach hintereinander angebaut wird, Krankheitserscheinungen aufweist, die je nach Boden und Klima verschieden stark in Erscheinung treten und zu völligen Mißernten führen können. Dieses Problem wird in den beiden Arbeiten von der kolloidchemischen Seite aus angefaßt. Verff. fanden keinen Unterschied zwischen gesunden und abgebauten Knollen im Wasseraufnahmevermögen aus dem Dampfraum, in der Zähigkeit von Preßsaft aus rohen und von Brei aus gekochten Knollen, in der Diffusionsgeschwindigkeit von Farbstoffen im Inneren des Gewebes, im Röntgendiagramm und in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen 20 und 80°. Nur geringe Unterschiede bestanden im elastischen Verhalten. Dagegen waren die gesunden Knollen den abgebauten überlegen in der Quellbarkeit in Wasser und vor allem in der Bereitschaft, sich unter dem Einfluß vieler verschiedener physikalischer oder chemischer Einwirkungen infolge einer enzymatischen Oxydation dunkel zu färben.

Ein spezieller Fall der letzteren Art, nämlich die Dunkelfärbung in Gegenwart von metallischem Kupfer, wurde näher untersucht und in einer bestimmten Ausführungsform („Kupferprobe") zur Abbaudiagnose empfohlen, um also voraussagen zu können, ob die aus einer Knolle nach der Auspflanzung entstehende Pflanze gesund oder mit einer der für den Kartoffelabbau charakteristischen Krankheitserscheinungen behaftet sein wird.

Die Erscheinungen bei der Kupferprobe kommen zustande durch Zusammenwirken der bei gesunden und abgebauten Knollen verschiedenen Oxydations-Reduktionsvorgänge mit einer mechanischen Zellschädigung durch das Kupferblech und einer katalytischen Wirkung des im Gewebe aufgelösten Kupfers. Sie sind begleitet von einer stark erhöhten elektrischen Leitfähigkeit, einer größeren Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser, einer geringeren mechanischen Festigkeit und Elastizität und einer stark erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit in der veränderten Gewebezone.

Einige Einzelbeobachtungen von Interesse: 1. Kocht man frische Kartoffelschnitzel mit konz. HCl, so liefern sie bis zu 20 Proz. ihres Trockengewichts an braunen, huminartigen Substanzen. 2. Verdünnte Breie aus gekochten Kartoffeln zeigen starke Strukturviskosität. 3. Die elektrische Leitfähigkeit einer Kartoffelknolle steigt zwischen 60 und 70° sehr steil und irreversibel an. Erbe.

Keilin, D., **Der Mechanismus der intrazellulären Atmung.** (Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 96, 1936.)

Braunwerden einer Kartoffel, wenn ihre Haut verletzt wurde und dadurch der Sauerstoff leichter zutritt. Die Fähigkeit der Säugetier-Erythrozyten, Glukose bei Gegenwart von Methylenblau zu oxydieren, verschwindet, wenn die Membran durch Hämolyse verletzt wurde. — Keilin gibt eine ganze Reihe von Beispielen an, die erkennen lassen, daß in unverletztem Zustand eine Trennung verschiedener Stoffe ermöglicht wurde oder daß durch Verletzung der Struktur vorher vereint gewesene Stoffe voneinander wanderten. Dieser außerordentliche Einfluß der Struktur erschwert so sehr die Wahl des Versuchs, um zum Verständnis der Einzelvorgänge zu gelangen. R. E. Lg.

Keilin, D., und E. F. Hartree, **Über einige Eigenschaften von Katalase-Hämatin.** (Proc. Roy. Soc. London B. **121**, 173, 1936.)

KCN und H_2S heben die Katalasewirkung auf, indem sie die Bildung eines Komplexes aus reduzierter Katalase und Peroxyd verhindern. Azide, Hydroxylamin und Hydrazin inaktivieren sie, indem sie das intermediäre Reduktionsprodukt stabilisieren. R. E. Lg.

Gopala, R. G., und K. M. Pandalai, **Über die biologische Ammoniak-Oxydation durch Nitritbildner.** (Arch. Mikrobiol. **7**, 32, 1936.)

Die Vorgänge bei der Tätigkeit der Nitritbakterien werden als oberflächenkatalytische Reaktion aufgefaßt, die an bestimmten aktiven Zentren der Zelloberfläche der Bakterien wirksam wird. —r.

Mischustin, E. N., **Über die Größe des durch die Kräfte der Osmose und Quellung bestimmten intrazellularen Druckes bei den Bodenbakterien.** (Zbl. Bakt. II, **93**, 371, 1936.)

Zur Ermittlung der um den Quellungsdruck vermehrten osmotischen Kräfte wird, da bei Bakterien die sonst gebräuchlichen Methoden versagen, die Hedin'sche Methode umgestaltet, wobei sich die isotonische Konzentration der Objekte durch Interpolation aus den festgestellten Größenveränderungen junger Zellen unter Einfluß hyper- und hypotonischer NaCl-Lösungen ergibt. Bakterienstämme aus feuchteren, nördlicheren Böden haben niedrigere at-Werte als solche aus trockneren, südlicheren Gegenden Rußlands ergeben. —r.

Stapp, C., und H. Bortels, **Azotobakterwachstum und Stickstoffbindung in Abhängigkeit vom Wetter.** (Zbl. Bakt., II, **94**, 497, 1936.)

Die Ursache für die besonders gute Entwicklung (an beliebigen Versuchsorten, selbst in tiefem Bergwerk) kurz vor Beginn besseren Wetters (und umgekehrt) ist und bleibt unbekannt; Höhen-, Radium- und ultraviolette Strahlen kommen ebensowenig wie Unterschiede in der Ionisierung und chemischen Zusammensetzung der Luft in Betracht. —r.

Baier, C. R., **Über die Bedeutung von Spurenelementen und Kolloiden bei der Deckenbildung von Azotobakter und über seinen Nachweis im Wasser.** (Zbl. Bakt., II, **95**, 97, 1936.)

Die das Wachstum anregende Wirkung von Humus beruht vor allem auf dem Gehalt an mineralischen Verunreinigungen, während die entsprechende Wirkung von Agar und Lignoproteinat kolloidphysikalisch zu erklären ist. —r.

Tzoni, H., **Über die Bildung von Kalium-Eugenolat-Kristallen bei Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl.** (Mikrochemie **13**, 208, 1936.)

Daß manche kaliumreiche Blattaschen (Pentstemon, Callisia, Saccharum) beim Übertragen in Nelkenöl zum Unterschied von vielen andern Objekten nicht jene mittels K_2CO_3 in einem Tropfen Nelkenöl darstellbaren Kristalle ergeben, liegt nach Modellversuchen an ihrem reichen Kieselsäuregehalt. Dadurch entstehen, sofern die Kieselsäure fein verteilt ist, beim Glühprozeß Schmelzen, die das K_2CO_3 der Nelkenölwirkung entziehen. —r.

Mathä, A., **Der Seidenglanz der Kakteenblüten.** (Österr. bot. Z. **85**, 81, 1936.)

Seidenglanz der Kronblätter entsteht durch eine wellblechartig vorgewölbte Oberhaut nebst Auflagerung geringer Mengen fetten Öles auf den Vorwölbungen, ein leicht fettiger Glanz bei gleicher Oberflächenbeschaffenheit durch stärkere, auch die Riefen ausfüllende Ölmengen, glasig-fettiger Glanz bei flacher, von leichter Ölschicht überzogener Oberfläche durch sehr dichtes Mesophyllgewebe, während matte Oberflächen beim Fehlen von Vorwölbungen und von Ölauflagerung gefunden werden. —r.

Schumacher, W., **Untersuchungen über die Wanderung des Fluoresceins in den Haaren von Cucurbita Pepo.** (Jb. wiss. Bot. **82**, 507, 1936.)

Mancherlei Gründe machen bei Einführung über mehrere mm lange Zellketten eine Molekularbewegung des Farbstoffes durch das Protoplasma ohne Flüssigkeitstransport wahrscheinlich; der Durchtritt durch Zellwände erfolgt meist so unvermittelt, daß der Mechanismus noch ungeklärt ist, vermutlich unterliegt der Farbstofftransport aber regulatorischer Zelltätigkeit. Außer dem Konzentrationsgefälle ist für die Transportrichtung die basale oder apikale Lage der Zellen bedeutsam. Die Wanderungsgeschwindigkeit liegt unter jener freier Diffusion, dennoch ähnelt die Farbstoffwanderung einer solchen in vieler Hinsicht, obgleich sie für den Massentransport über die große Entfernung in der gefundenen Zeit nicht auszureichen scheint. —r.

Seybold, A., **Über den Lichtfaktor photophysiologischer Prozesse.** (Jb. wiss. Bot. **82**, 741, 1936.)

Der physikalischen Komponente (Lichtfeld und -gewinn) ist die physiologische (Lichtreaktion) gegenüberzustellen. Sehen wir hier von den ermittelten Daten der empfangenen Gesamtstrahlung von Sonnenblättern ab, so hängt deren Lichtfeld ab von Sonnenhöhe (mit deren Abnahme eine Rotverschiebung stattfindet), Bewölkungsgrad und Wassergehalt der Luft (bei Reflektion erhöhte Strahlungsaufnahme, wenn auch veränderter Zusammensetzung; infolge Feuchtigkeit ungleiche Abnahme in den verschiedenen Spektralbereichen), atmosphärischen Trübungen, Meereshöhe (UV.-Einfluß) und Einfallswinkel. Die Schattenpflanzen empfangen teils überwiegend diffuses Himmelsblau (energetisches Maximum im kurzwelligen Bereich), teils das durch Grün der Blätter gefilterte Licht (ein zweites Maximum im langwelligen Teil); bei Bewölkung nimmt die Rotstrahlung gegenüber der des Blau relativ zu. Ferner werden künstliche Lichtquellen energetisch mit Sonnenlicht verglichen an Samen (keine Proportionalität zwischen Quanten- und Keimungszahl, Hemmung bei 750 und 490 $\mu\mu$), Farnsporen, Laubblättern und Wasserpflanzen (hier jene der Tiefe den Schattenpflanzen des Grün vergleichbar). Im letzten Teil werden Transpirationswiderstand und Lichtabsorption der Carotinoide behandelt. —r.

Meischke, D., **Über den Einfluß der Strahlung auf Licht- und Dunkelkeimer.** (Jb. wiss. Bot. **83**, 359, 1936.)

Beide Gruppen haben bei Anwendung der Drehscheiben- und Wasserfilterapparatur auf Licht verschiedener Wellenlänge bestimmte Hemmbereiche (750 und 490—435 Å) und solche der Förderung (655—600 und 550 Å), wobei die Rothemmung die des Blau übertrifft. Die Samenschale wirkt als Lichtfilter, und in beiden Fällen findet von Rot nach Blau ein Durchlässigkeitsabfall statt. Nach Versuchen mit monochromatischem Licht ist für die Keimung die Lichtqualität eher ausschlaggebend als die -quantität (Beweis durch Differenzfilter-, Gegenlicht-, Blattfilter-, Grünfilter- und Tageslichtversuche); bestimmte Spektralbereiche, wie Rot und Violett oder Grün und Blau, wirken antagonistisch. —r.

Cordes, H., und Fr. Laibach, **Über die Abhängigkeit des Wachstums von der Assimilation.** (Jb. wiss. Bot. **84**, 223, 1936.)

Die nach Laibach aus verdunkelten Keimblättern vorher belichteter Keimlinge in den unverdunkelten Stengel wandernde und eine verstärkte Reaktion gegen Wuchsstoffe bewirkende Substanz wird nur unter Mitwirkung kurzwelliger Strahlung unter 6800 Å gebildet und ist neben dem Wuchsstoff für die Zellstreckung wichtig. —r.

Schmidt, W. J., **Zur Doppelbrechung der Cilien.** (Protoplasma **28**, 18, 1937.)

Die Doppelbrechung der Riesenwimpern einer kleinen unbestimmten Muschel (Rovigno d'Istria) sinkt bei Imbibition mit Glyzerin und erst recht nach Einschluß in Kanadabalsam, behält aber den optisch positiven Charakter bei; es ist also neben der Formdoppelbrechung (wegen des Aufbaues der Riesenwimper aus vielen Cilien und wegen deren fibrillären Feinbau) auch Eigendoppelbrechung vorhanden. —r.

Borriss, H., **Beiträge zur Kenntnis der Wirkung von Elektrolyten auf die Färbung pflanzlicher Zellmembranen mit Thioninfarbstoffen.** (Protoplasma **28**, 23, 1937.)

Bei der mittels KNO_3-Lösungen vorgenommenen

Entfärbung der mit Methylenblau vitalgefärbten Zellwände von Allium-Epidermen treten in den außerplasmatischen Raum der Zelle vorübergehend Farbstoffkugeln oder unregelmäßig geformte Gebilde aus, wobei die Formbildung von der Salzkonzentration abhängt; nach Modellversuchen stellen die Gebilde eine kolloide Modifikation des Methylenblaunitrats dar, die sich bald in die stabile Kristallform umwandelt. (Eine Beteiligung von Membranlipoiden, wie Bank und Estěrák annehmen, ist nicht erforderlich.) Mit anderen Salzen als dem Nitrat und mit Thioninhydrochlorid, s-Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylthionin sind keine ähnlichen Koazervate, sondern sogleich kristalloide Ausfällungen erhalten worden. Die nach längerer Versuchsdauer auftretende Rotfärbung wird auf niedrige Methylenblauhomologe, vor allem Methylenazur, zurückgeführt. —r.

Hofmeister, Loth., **Die Wirkung von Äthylenglykol auf die Plastiden von Spirogyra.** (Protoplasma **28**, 48, 1937.)

Bei der der Plasmolyse in stark hypertonischen Lösungen folgenden Wiederausdehnung der Protoplasten und der Permeation der Substanz entstehen im engsten Zusammenhange mit den Plasmaveränderungen auffällige Formänderungen und Kontraktionen der Plastiden; durch Zellsaftaustritt aus den Tonoplasten kommt es zu Plasmadegenerationen, die mit Bildung von Plastidenkugeln einhergehen. —r.

Pfeiffer, H., **Versuche zur Emission elektrischer Wellen durch lebende Protoplasten.** (Protoplasma **28**, 82, 1937.)

Wie lebende Körper (K. Moeckel, Strahlenther. **48**, 595, 1933) vermögen auch lebende Protoplasmasuspensionen wie Antennen elektromagnetische Wellen auszusenden und zu empfangen und ähneln damit offenen Schwingungskreisen mit Selbstinduktanz und Kapazität. —r.

Balbach, H., **Über Quellung und Systrophe des Protoplasmas.** (Protoplasma **28**, 86, 1937.)

Im Gametenapparat von Phycomyces Blakesleeanus häuft sich das Protoplasma an den Querwänden zu linsenförmigen Systrophen und erfährt hier bei Wasserzufuhr eine starke und schnelle Quellung, wobei die Vakuole auf weniger als $^1/_3$ des Volumens abnehmen kann und das Protoplasma abstirbt, wenn nicht durch geeignete $Ca(NO_3)_2$-Lösungen eine Entquellung vorgenommen wird. Unbekannt geblieben ist, in welcher Weise innerhalb des Zellsaftes Protoplasmakugeln gebildet werden. —r.

Meissner, Ruth, **Protoplasmatische Anatomie der Wasserspalten.** (Protoplasma **28**, 100, 1937.)

Die die Spalten an der Avena-Koleoptile auskleidenden Porenzellen verhalten sich im Stärkegehalt im Lichte und in der Stärkearmut im Dunkeln entgegengesetzt wie die Schließzellen des Blattes und unterscheiden sich von diesen durch geringeren osmotischen Wert, geringere Permeabilität für Glyzerin und Harnstoff, geringere Resistenz gegen Kälte und Hitze und durch stärkere Neutralrotanfärbung (nämlich auch im Licht); bei Belichtung ist die Plasmolyseform beider ausgesprochen krampfartig. Stehen die Porenzellen bei Avena vielfach zwischen Schließ- und Assimilationszellen, so finden sich bei andern Objekten Übereinstimmungen der Porenzellen teils mit Schließ-, teils mit Assimilationszellen. —r.

Weber, Fr., **Ein Modell der Stomata-Bewegung.** (Protoplasma **28**, 119, 1937.)

Ein in zwei Hälften abgebogener Schlauch aus Cellophan wird mit konzentrierter Zuckerlösung gefüllt, in einen Holzrahmen (Wände der Nebenzellen!) eingespannt und in Leitungswasser gebracht: bei der Turgorzunahme erfolgt Krümmung der Schlauchhälften und Öffnung des Spalts. Zur Veranschaulichung der kolloidchemischen Theorie der Spaltbewegung (G. W. Scarth) können die Schlauchhälften auch mit quellbarem Material (Erbsen) gefüllt werden. —r.

Pinoy, P.-E., und G. Fabiani, **Der Einfluß der Gerinnung auf das Sensibilisierungsvermögen eines Antigens.** (C. R. Soc. Biol. **124**, 562, 1937.)

Vorsichtig durch Hitze zur Gerinnung gebrachtes Pferdeserum oder Eiereiweiß wird in die Bauchmuskulatur von Meerschweinchen eingebracht. Die einen Monat später vorgenommene intravenöse Einspritzung verdünnten Pferdeserums bzw. Eiereiweißes löst einen heftigen anaphylaktischen Shock aus. Die Änderung des physikalischen Zustands hat also keinen Einfluß auf das Sensibilisierungsvermögen eines Antigens, ebensowenig wie die Geschwindigkeit seiner Resorption und die dabei etwa auftretende entzündliche Reaktion. P. M.

Derouaux, G., **Experimentelle Studie der blutstillenden Wirkung eines Pektins und des Adrenalons.** (C. R. Soc. Biol. **124**, 567, 1937.)

Die Blutungszeit ist beim Kaninchen nach intravenöser Einspritzung von Pektin oder Adrenalon (Methylacetopyrocatechol) wesentlich verkürzt. P. M.

Prunell, A., **Herstellung kolloiden Goldes nach dem Verfahren von Borowskaya. Ergebnisse bei Neurosyphilis.** (C. R. Soc. Biol. **124**, 594, 1937.)

Das Verfahren von Borowskaya (Z. Immunitätsforsch. **82**, 178, 1934) ist wesentlich rascher und einfacher als die Lange'sche Methode, und das erhaltene Goldsol ist stabiler. Die mit diesem Goldsol angestellten Liquorreaktionen ergeben wohlausgeprägte typische Kurven. P. M.

Carnot, P., R. Cachera und T. Melik-Ogandzanoff, **Studium des Kongorotretentionskoeffizienten des Plasmas (Adler-Reimann'sche Probe) beim Kaninchen.** (C. R. Soc. Biol. **124**, 938, 1937.)

Vergleicht man beim normalen Kaninchen den Kongorotgehalt des Plasmas 4 und 60 Minuten nach intravenöser Einspritzung, so findet man, daß der Farbwert während dieser Zeit im Mittel um 45 Proz. absinkt. Dieser Mittelwert erscheint den Verff. genügend konstant, um als Basis weiterer Untersuchungen zu dienen. (Jedoch finden sie selbst als extreme Normalwerte 70 bzw. 30 Proz.! Ref.) P. M.

Kohler, D., **Der Einfluß des Kochsalzes auf die Durchtränkung gewisser natürlicher organischer Kolloide in Nichtelektrolytlösungen.** (C. R. Soc. Biol. **124**, 1086, 1937.)

Läßt man Laminariastücke in einem Elektrolyt-Anelektrolytgemisch quellen, so bleibt die Quellung meist hinter den in den reinen Lösungen der beiden Komponenten erreichten Werten zurück. In den Gemischen von isotonischer Kochsalz- und Glukoselösung weist die Quellung in dem aus gleichen Teilen der beiden Lösungen bestehenden Gemisch ein Minimum auf, während die Quellungsbeträge in den Mischungen 1 : 3 und 3 : 1 über die in reinen Lösungen gemessenen hinausgehen. P. M.

Chadefaud, M., **Der Mechanismus des Turgors der Zellen blauer Algen.** (C. R. Soc. Biol. **124**, 1171, 1937.)

Aus dem Einfluß hyper- und hypotonischer Lösungen auf die ungefärbten und vitalgefärbten Zellen einer Blaualge (Cylindrocystis) geht hervor, daß unter normalen Bedingungen der Turgor dieser Zellen nicht vom Vakuom, sondern von dem wasserstrotzenden Zentralkörper bedingt ist. Zwischen Vakuom und Zentralkörper besteht ein osmotisches Gleichgewicht, das normalerweise den Zentralkörper begünstigt, während das Vakuom wasserarm und abgeplattet ist. Nach Vitalfärbung und in mäßig hypertonischem Milieu entwickelt sich im Vakuom ein stärkerer osmotischer Druck als im Zentralkörper, während in stark hypertonischen Lösungen sowohl Vakuom als Zentralkörper entwässert werden. P. M.

Gwan, Ong Sian, **Über den Mechanismus des akuten experimentellen Lungenödems.** (C. R. Soc. Biol. **124**, 1303, 1937.)

Einbringung von Ochsengalle, gallensauren Salzen, Natriumoleat, Kaliumundezylat, Hexylresorzin oder Panamatinktur in die Luftröhre eines Meerschweinchens bewirkt in wenigen Minuten den Tod des Tieres im akuten Lungenödem. Es handelt sich um gleichzeitiges Einsetzen zweier Mechanismen: Einmal sind alle genannten Stoffe sehr oberflächenaktiv; sie dringen infolgedessen rasch bis in die feinsten Bronchiolen und die Alveolen ein und bilden dort mit der Luft einen sehr feinen Schaum, zu dessen Ausstoßung sehr starke Kräfte erforderlich sind. Anderseits erregen die genannten Körper die glatte Muskulatur und führen daher einen heftigen Krampf der Bronchien und Bronchiolen herbei, der zur Erstikkung führt. Verf. demonstriert in mehreren Versuchsanordnungen besonders diesen zweiten Mechanismus. P. M.

Wyckoff, R. W.-G., **Verfahren zur Herstellung von Eiweißkörpern durch Ultrazentrifugierung.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 3, 1937.) **Die Herstellung von Viruseiweißkörpern durch Ultrazentrifugierung.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 5, 1937.)

Eine auf dem Prinzip des Henriot-Huguenard'schen Rotors (C. R. Acad. Sci. **180**, 1389, 1925; vgl. auch J. W. Mc Bain und R. F. Stuewer, Kolloid-Z. **74**, 10, 1936) aufgebaute Ultrazentrifuge erlaubt Flüssigkeitsmengen von 150 ccm bei 60000 Umdrehungen pro Minute, d. h. in einem ums 300000-fache vermehrten Schwerefeld zu zentrifugieren. Unter diesen Bedingungen läßt sich jeder Körper konzentrieren, dessen Molekulargewicht größer als das des Ovalbumins (30000) ist. Mit Hilfe dieses Apparates hat Verf. Thyreoglobulin und Serumglobulin abscheiden und Pneumokokkenantikörper in Immunserum konzentrieren können. Das Hauptziel seiner Untersuchungen war aber, gewisse Eiweißkörper zu isolieren, die die Träger von Pflanzen- und Tierkrankheiten zu sein scheinen. W.-M. Stanley (Amer. J. Botany **24**, 59, 1937) hat in der Tat durch Aussalzen ein kristallisiertes Eiweiß vom ungefähren Molekulargewicht 17000000 bereiten können, das ohne jeden Zweifel das Virus der Mosaikkrankheit des Tabaks ist. Verf. ist es nun gelungen, durch einfache Ultrazentrifugierung nicht nur das gegen Hitze und Chemikalien sehr beständige Eiweißvirus der Mosaikkrankheit, sondern auch die sehr empfindlichen Virus anderer Pflanzenkrankheiten in kristallisierter Form zu isolieren. Überdies aber hat er aus dem infektiösen Papillom des Kaninchens ein Eiweiß vom ungefähren Molekulargewicht 25000000 kristallisieren können, das sich im kranken Gewebe in einer Konzentration von 1 : 2000 findet und von dem 1 mg genügt, um etwa eine Million Kaninchen zu infizieren. [Auf die überragende Bedeutung dieser Befunde — falls sie sich bestätigen — braucht kaum besonders hingewiesen zu werden. Sie wird noch durch die Tatsache gesteigert, daß Rous (J. exper. Med. **60**, 701, 1934; **62**, 523, 1935; Science **83**, 486, 1936) nachgewiesen hat, daß das infektiöse Papillom des Kaninchens in echtes Karzinom übergehen kann. Ref.] P. M.

Derrien, Y., G. Jayle und P. Frizet, **Beitrag zum Studium der biologischen Membranphänomene. Verteilung des Kochsalzes und der Glukose zwischen Blutplasma und Kammerwasser.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 148, 1937.)

Der Glukosegehalt des Kammerwassers ist dem des Blutes stets unterlegen, was gegen das Bestehen eines reinen Donnan-Gleichgewichts zwischen den beiden Flüssigkeiten spricht. Anderseits findet sich allerdings stets mehr Cl′ im Kammerwasser als im Blut; die Donnan'sche Gesetzmäßigkeit spielt also in den Beziehungen zwischen Blut und Kammerwasser wohl eine gewisse Rolle. Im nach Punktion neugebildeten Kammerwasser streben Cl′- und Glukosespiegel den Blutwerten zu; das neugebildete Kammerwasser ist auch eiweißreicher. Diese auf gesteigerte Gefäßdurchlässigkeit zurückzuführenden Veränderungen geben die Erklärung dafür ab, daß auch normalerweise das Gleichgewicht zwischen den beiden biologischen Flüssigkeiten der Donnan-Regel nicht völlig gehorcht; schon in der Norm ist die wechselnde Gefäßpermeabilität ein die Zusammensetzung des Kammerwassers mitbestimmender Faktor. P. M.

Roche, J., J. Olmer und L. Samuel, **Die Eiweißkörper der Transsudate (Aszitesflüssigkeiten) und die Serumeiweißkörper.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 154, 1937.)

Der Albuminglobulinquotient der Aszitesflüssigkeit ist meist dem des Serums überlegen. Auch der bei 45 Proz. Ammonsulfatsättigung noch in Lösung befindliche Globulinanteil liegt im Aszites in verhältnismäßig höherer Konzentration vor als im Serum. Die von den Verff. aus diesen Beobachtungen gezogenen Schlüsse sind einigermaßen befremdlich: einerseits erscheint es ihnen logisch, daß „wie im Ultrafiltrationsversuch" die kleinmolekularen Eiweißkörper am leichtesten die Kapillarmembran passieren; anderseits aber sehen sie in ihren Ergebnissen einen Beweis für die aktive Rolle der Kapillarendothelien bei der Transsudatbildung. P. M.

Valette, G., **Die hydrotrope Wirkung der Convolvulaceenharze auf das Lezithin.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 405, 1937.) **Das Hämolysevermögen der Convolvulaceenharze und ihrer Hydrolyseprodukte.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 407, 1937.)

Ebenso wie die Rizinoleate machen auch die Harze der drastisch wirkenden Convolvulaceen (Convolvulin, Jalapin und Scammonin) in Gegenwart von Galle das Lezithin wasserlöslicher. Wahrscheinlich beruht die Abführwirkung aller dieser Stoffe auf dem Reiz, den sie infolge dieser Eigenschaft auf die Zellen der Darmschleimhaut ausüben. — Schon Kobert und Heinrich (Biochem. Z. **88**, 13, 1918) hatten sich auf Grund ihrer Hämolysestudien eine ähnliche Anschauung gebildet. In der Tat wirken die genannten Convolvulaceenharze stark hämoly-

tisch. Vor allem aber potenzieren sie schon in winzigen Konzentrationen (1 : 300000—1 : 3000000) die Hämolyse durch gallensaure Salze. Ihre Hydrolyseprodukte besitzen diese Eigenschaft nur in wesentlich geringerem Grade. P. M.

Doladilhe, M., **Über die Aufspaltung des Globulins in zwei Bestandteile: viskoses Eiweiß und Homoglobulin.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 409, 1937.)

Das Serumglobulin besteht im wesentlichen aus zwei Fraktionen, dem „viskösen Eiweiß" und dem „Homoglobulin", die beide aus dem elektrodialysierten Serum bei p_H 6,0 restlos ausfallen, sich aber voneinander durch ihre Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in Kochsalzlösungen unterscheiden. Die große Mehrzahl der Antikörper befindet sich im viskösen Eiweißkörper. P. M.

Fontès, G., und A. Lindenberg, **Studium des Quotienten Q_a/Q_e und des Nicloux'schen Koeffizienten K für Azeton bei Carassius auratus.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 456, 1937.)

Der Alkoholgehalt des in schwach alkoholisiertem Wasser lebenden Goldfischs schwankt in viel höherem Ausmaß als beim Gründling. Der daraus berechnete Nicloux'sche Quotient (der die Menge des von den Eiweißkörpern fixierten Wassers angibt) weist von einem Goldfisch zum andern Unterschiede von 160 Proz. auf. Dafür konnten drei Ursachen in Frage kommen: 1. Tatsächliches Vorkommen individueller Unterschiede hohen Ausmaßes; 2. Beeinflussung des Alkoholgehalts der Gewebe durch den beim Goldfisch sehr wechselnden Lipoidgehalt; 3. Störung der Alkoholbestimmungen durch einen im Wasserdampf flüchtigen reduzierenden Bestandteil der Goldfischgewebe. Mit Azeton an Stelle von Alkohol durchgeführte Versuche und Bestimmung der reduzierenden Substanzen vor dem Aufenthalt im alkoholhaltigen Medium ergaben, daß die Störungen auf die dritte der genannten Ursachen zurückgehen. Einerseits lassen sich in der Tat störende Substanzen nachweisen, und anderseits ergeben sich mit Azeton leidlich konstante Werte, obwohl die Affinität des Azetons zu den Lipoiden viel größer ist als die des Alkohols. Der aus den Ergebnissen berechnete Nicloux'sche Koeffizient stimmt überdies mit den am Gründling mittels Alkohol gefundenen überein. Das für Alkohol undurchdringliche Wasser der Gewebe ist also auch für Azeton impermeabel. (Fontès ist kurz vor dieser Veröffentlichung gestorben; entweder hat er sich selbst noch zuvor zu Nicloux's Anschauungen bekehrt, oder aber seine Schüler geben nun die Opposition gegen dessen Ansichten auf. Ref.) P. M.

Reiss, P., J. Nordmann und Ch. Reiss, **Versuche über die physikochemischen Bedingungen der Linsentrübung.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 464, 1937.)

Das Redoxpotential in der Starlinse ist deutlich höher als im normalen Linsengewebe. Jedoch genügt weder in vivo noch in vitro eine einfache Potentialvermehrung zur Herbeiführung der Starbildung. Untersuchungen bei verschiedenen aktuellen Reaktionen in vitro ergaben in der Tat, daß außer mäßiger Erhöhung des Redoxpotentials eine geringe Erniedrigung des p_H zur Auslösung der Linsentrübung notwendig ist. P. M.

Nicloux, M., **Die Diffusion des Äthylalkohols bei den Meerestieren und die Hypothese gebundenen Wassers.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 832, 1937.)

Während bei den Süßwassertieren das Alkohol nicht lösende, nach Nicloux an die Gewebseiweißkörper gebundene Wasser zwischen 0,4 und 0,6 g pro g Eiweiß schwankt (vgl. Bull. Soc. Chim. biol. **16**, 330, 822, 1934), liegen bei den Meerestieren die entsprechenden Werte viel niedriger (0,03 bis 0,27 g, im Mittel 0,15 g). Diese Zahlen sind vom Gesamtwassergehalt der betreffenden Lebewesen völlig unabhängig. Bringt man Meeresfische unter Wahrung eines allmählichen Übergangs in Süßwasser, so steigt die Menge des alkoholundurchlässigen Wassers pro g Trockensubstanz auf die bei Süßwasserfischen üblichen Werte an; der umgekehrte Vorgang vollzieht sich, wenn man Aale aus Süßwasser in Seewasser versetzt. Die schon früher vom Verf. festgestellte Tatsache, daß der osmotische Druck des umgebenden Mediums von Einfluß auf die Menge des an die Gewebseiweißkörper gebundenen Wassers ist, findet sich so aufs Neue bestätigt. P. M.

Achard, Ch., A. Boutaric und M. Roy, **Über die optische Aktivität der Seren und der Lösungen ihrer mittels Azeton in der Kälte abgeschiedenen Eiweißkörper.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1288, 1937.)

Die durch Azeton in der Kälte (Piettre'sche Methode) ausgefällten Serumeiweißkörper sind in keiner Weise verändert oder denaturiert. Denn nach ihrer Wiederauflösung in 0,3proz. Kochsalzlösung zeigen sie genau die gleiche optische Drehung wie das Serum, aus dem sie gewonnen wurden. Die verschiedenen im Serum vorhandenen Eiweißkörper verhalten sich hinsichtlich ihres Lichtdrehungsvermögens so, als ob sie im Serum als voneinander getrennte Individuen vorlägen. Das geht einerseits aus der Gleichheit der optischen Drehungen des Serum und der auf das gleiche Volumen gebrachten Lösungen seiner Eiweißkörper und anderseits aus der Additivität der Drehungen hervor, die von den in beliebigen Proportionen gemischten Eiweißfraktionen ausgeübt werden. P. M.

Sandor, G., **Der isoionische Punkt der Serumeiweißkörper. II. Der Einfluß der Neutralsalze auf den isoionischen Punkt.** (Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 555, 1937.)

Die früher (Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 877, 1936) gefundenen Schwankungen des isoionischen Punktes der Serumeiweißkörper beruhen auf Einflüssen der Temperatur, der Eiweißkonzentration und vor allem der Neutralsalze. Der Einfluß der Neutralsalze ist in der Tat erheblich und kann Ausmaße von 0,5 p_H-Einheiten erreichen. Das Albumin unterliegt diesem Einfluß in höherem Maße als die Globuline, und die Sulfate bewirken einen weitaus stärkeren Anstieg des isoionischen Punkts als die Chloride. Verf. gelangt zu einer quantitativen Deutung des Einflusses der Sulfate auf kristalllisiertes Albumin unter der Annahme, daß es sich dabei um eine wahre, dem Massenwirkungsgesetz gehorchende chemische Reaktion oder vielmehr um eine ganze Reihe komplizierter Reaktionen handelt. Das Vorkommen solcher Reaktionen zwischen Eiweißkörpern und starken Ionen hat ein doppeltes theoretisches Interesse. Einmal zeigt es, daß man auf die Wechselwirkungen zwischen Ionen nicht stets auf den Aktivitäten beruhende Formeln anzuwenden braucht, sondern daß es sich auch um wahre chemische Affinitäten handeln kann. Anderseits ist aus der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionen der Eiweißkörper der Schluß zu ziehen, daß das reaktive Verhalten der Eiweißkörper von einer mit ihrer strukturellen Kom-

pliziertheit im Gegensatz stehenden Einfachheit ist. Hier liegt ein neuer Hinweis darauf, daß die Lösungen einer großen Zahl natürlicher Eiweißkörper monodisperse Systeme darstellen. P. M.

VII. Technische Kolloidforschung.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Bary, P., und J. Herbert, **Über die Umwandlungspunkte der Gläser.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1809, 1937.)

Das Schmelzen der Gläser ist kein kontinuierlicher Vorgang. An einem ersten Umwandlungspunkt T_1 werden sie plastisch, an einem zweiten, T_2, fließbar. Auf Grund ihrer Versuche geben Verff. eine Formel an, die gestattet, T_2 aus T_1, d. h. die obere Grenze der Plastizität aus der unteren zu berechnen. P. M.

Reising, J. A., **Elektrostatisches Verhalten von Pigmenten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 565, 1937.)

Farbpigmente, in Bindemittel suspendiert oder zu richtigen Anstrichfarben angerieben, werden in einem starken Gleichstromfeld unter dem Mikroskop beobachtet. Jedes Pigment zeigte in verschiedenen Verdünnungsmitteln ein anderes Verhalten: z. B. Zinkoxyd wandert anodisch in Leinöl, kathodisch in einem Gemisch höherer Alkohole; in neutralem Mineralöl formt es eine Brücke zwischen den beiden Elektroden in Stromlinienform. Bestehen die Bindemittel aus Gemischen polarer und nichtpolarer Flüssigkeiten, so können eine Dispergierung oder eine Ausflockung der Pigmentteilchen eintreten mit in jedem Fall charakteristischer Verteilung der Suspension an den beiden Elektroden. Eine Flüssigkeitsabscheidung kommt nur in guten feinen Dispersionen vor, nicht aber, wenn die Suspension ausgeflockt ist. Pr.

Kasehagen, L., **Einfluß von wassergelösten Alkalien auf bituminöse Kohle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 600, 1937.)

Die Behandlung von bituminöser Kohle mit Alkali gibt Aufklärungen über die Konstitution der Kohle. Behandelt man solche Kohlen mit Laugen bei hohen Temperaturen und Drucken, so erhält man Kokse, deren Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt unter dem der Rohkohle liegt, daneben feste Phenolkörper und zähe neutrale Flüssigkeiten; bei diesen liegt der H-Gehalt auf gleicher Höhe wie beim Ausgangsmaterial, der O-Gehalt tiefer. Durch H-Anlagerung erhält man Körper, die den reinen Kohlenwasserstoffen näher liegen als die Produkte der Hydrogenierung der Kohle selbst. In Zukunft können diese Stoffe für die Hydrogenierung von Bedeutung werden. Pr.

Preston, F. W., **Der Zeitfaktor bei der Glasprüfung.** (J. Amer. ceram. Soc. **18**, 220, 1935.)

Bei einer mehrere Stunden dauernden Belastung tritt der Bruch leichter auf als bei einer solchen von einigen Sekunden. Bleibende Formänderung nach der Belastung war nicht nachweisbar. R. E. Lg.

Holland, A. J., und W. E. S. Turner, **Die Bruchfestigkeit von Glas. Die Wirkung von Sprüngen und Rissen.** (J. Soc. Glass Techn. **20**, 279, 1936.)

Ritze von 0,7 μ Breite vermindern die Bruchfestigkeit nicht. Das geschieht erst von 1 μ Breite an. R. E. Lg.

Smekal, A., **Der Einfluß der Ritzbreite auf die Bruchfestigkeit von Fensterglas.** (J. Soc. Glass Techn. **20**, 449, 1936.)

Bei der Belastung mit steigender Gewichtsmenge, wie sie Holland und Turner durchgeführt haben, ist die Reproduzierbarkeit nicht gut. Es ist besser, mit verschiedener Belastungsgeschwindigkeit zu arbeiten. R. E. Lg.

d) Photographie.

Evans, R. M., und W. T. Hanson, **Reduktionspotential und photographische Entwickler. Die Wirkung des Sulfits in Entwicklerlösungen.** (J. physic. Chem. **41**, 509, 1937.)

Das Sulfit wirkt als Akzeptor für die oxydierte Form der Entwicklersubstanz. R. E. Lg.

Schloemann, E., und E. Trabert, **Die Mikrophotographie als Hilfsmittel bei der Untersuchung von Photopapieren.** (Z. wiss. Mikrosk. **54**, 145, 1937.)

Die 1500fache Vergrößerung zeigt bei einer hochempfindlichen Platte ein AgBr-Korn von 3,5 μ. Bei einem hochempfindlichen Papier erreicht es nur 0,5 μ, bleibt also dicht an der Grenze der mikroskopischen Auflösbarkeit. Nach der Entwicklung zeigen sich die Körner stark verformt. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Jordan-Lloyd, D., **Die Theorie des Gerbprozesses.** (J. Int. Soc. Leather Trades Chemists **1934**, 336.)

Die Gerbstoffe haben sowohl bei der vegetabilischen als auch bei der Chromgerbung die Aufgabe, die aktiven Gruppen der Hauptvalenzketten in den Kollagenfasern der Haut möglichst irreversibel abzusättigen, wodurch das an diese Gruppen gebundene Wasser entfernt wird, und wodurch die Haut ihre Angreifbarkeit durch Chemikalien, Bakterien usw. verliert. Beide Gerbstoffarten enthalten hydratisierte Hydroxylgruppen, die um so leichter unter Dehydratisierung mit den Amino- und Iminogruppen des Kollagens reagieren, je größer das Gerbstoffmolekül ist; das rührt daher, daß die Wärmebewegung der großen Moleküle geringer ist, so daß sie weniger leicht wieder aus ihrer chemischen Bindung mit den Proteinketten losgerissen werden. Dementsprechend wächst die „adstringency" der Gerbstoffe mit wachsender Molekülgröße. Wenn eine Haut durchgegerbt werden soll, muß die Gerbung zunächst mit kleinen Molekülen beginnen, die in das Innere diffundieren können (diese Diffusion wird natürlich von der jeweiligen Struktur der Haut beeinflußt), während dann zunehmend größere Moleküle zur Wirkung kommen müssen, die die kleineren wieder verdrängen und festere Bindungen liefern. Würde die Gerbung sofort mit großen Molekülen begonnen, so wäre die äußerste Schicht der Haut rasch durchgegerbt, so daß die großen Gerbstoffmoleküle nicht mehr weiter in das Innere vordringen könnten, letzteres also ungegerbt bliebe. Man erreicht den richtigen Gerbungsverlauf in der Praxis bei der vegetabilischen Gerbung durch passende Zusammensetzung der Gerbbrühe, bei der Chromgerbung dadurch, daß man zunächst mit stark sauren Chromlösungen beginnt und dann das p_H allmählich bis auf etwa 5 erhöht. Bei dieser p_H-Zunahme wächst nämlich die Größe der Chromsalzkomplexe, bis bei p_H 5 Hydroxyd auszufallen beginnt. F. Erbe.

Jordan-Lloyd, D., **Neuere Theorien über die Chemie der Gerbung.** (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **1935**, 345.)

Die Gerbung bewirkt 1. eine Inaktivierung der chemisch aktiven Gruppen der Kollagenfaser und 2. eine Dehydrierung. Die Gerbstoffe diffundieren in die Zwischenräume zwischen die Kollagenmoleküle und gehen zunächst elektrovalente, später kovalente Bindungen mit ihnen ein. Dabei ändern sich nicht die Hauptvalenzketten-, wohl aber die Seitenkettenabstände, was durch Röntgenaufnahmen von gegerbtem und ungegerbtem Kollagen (von Astbury und Mitarbeitern) gezeigt wird. Dadurch wird bewiesen, daß die Gerbung an den aktiven Zentren der Seitenketten angreift.

Gutes und schlechtes Leder unterscheiden sich auch unter sich hinsichtlich der Ringschärfe der Röntgendiagramme, ebenso wie im Grad der Doppelbrechung. F. Erbe.

Jordan-Lloyd, D., und R. H. Marriott, **Die Quellung von strukturierten Proteinen. Der Einfluß des Retikulargewebes auf die Quellung von Kollagen in Wasser und Salzsäure.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **118**, 439, 1935.)

Die Quellung von Kollagenfasern hängt weitgehend ab von einwirkenden äußeren Kräften. Das zeigte sich bei Quellungsversuchen an Kollagenfasern aus Rattenschwanzsehnen. Waren letztere jung, so war das umhüllende Retikulargewebe entweder besonders dick oder besonders zäh, so daß die Quellung des Kollagens nur gering war. Wurde das Retikulargewebe jedoch mechanisch entfernt (bei alten Sehnen erfolgte das Zerreißen bei der Quellung von selbst), oder chemisch geschwächt (durch HCl-Lösungen vom $p_H < 2$), so war die Quellung erheblich stärker. Mit der Quellung war eine Verkürzung der Fasern verbunden. F. Erbe.

Jordan-Lloyd, D., **Die Proteine als kolloide Elektrolyte.** (Trans. Faraday Soc. **31**, 317, 1935.)

Ein Protein ist in wässeriger Lösung als Kation, Anion oder Zwitterion vorhanden. Die Art der die Ladungen tragenden Gruppen ist bekannt und man kennt ihre Umladungsverhältnisse in Abhängigkeit vom p_H. Deshalb läßt sich das Elektrolytverhalten der Proteine völlig aus ihrer Konstitution erklären. Ein Unterschied gegenüber einfachen Elektrolyten (wie z. B. NaCl) ist jedoch zu beachten: Die ionisierten Zentren der Zwitterionen können sich in Lösung, im Gegensatz zu Na^+ und Cl^- in NaCl-Lösung, nicht frei bewegen und sich nicht wie diese stets symmetrisch mit 6 Ionen der entgegengesetzten Ladung umgeben. Damit hängt es zusammen, daß z. B. Verbindungen von Aminosäurezwitterionen (und ebenso solche von Peptiden und Proteinen) mit Alkali- oder Erdalkalisalzen von der Form $^-OOC \cdot P \cdot NH_3^+ + Me^+ + X^- = Me^+COO^- \cdot P \cdot NH_3^+X^-$ bisher nicht beobachtet werden konnten (statt dessen z. B. Bildung von $COO^- \cdot P \cdot NH_2 \cdot MeX + H^+$). Außerhalb des isoelektrischen Punktes wird eine Art der Ladungen der Zwitterionen unterdrückt, dann erst kann in der Regel die andere in Reaktionen eintreten.

Die Zentren der Ladung sind eng verwandt oder gar identisch mit denen der Hydratation (letztere verhindern das Ausflocken vieler Proteine beim isoelektrischen Punkt). Deshalb beeinflußt jede die ionisierten Zentren betreffende chemische Einwirkung auf ein Protein auch dessen Hydratation. Das wird am Beispiel des Gerbprozesses näher ausgeführt.

Der Gerbprozeß liefert noch einen weiteren Beitrag zur Elektrochemie der Kolloide, nämlich die wachsende Stabilität von Proteinverbindungen mit der wachsenden Molekülgröße des Partners infolge der Abnahme der kinetischen Vibrationskräfte der Moleküle. So können schwach saure Gerbstoffe sogar Salzsäure aus der Verbindung mit Gelatine verdrängen, und Gerbstoffe mit hohem Molekulargewicht verdrängen solche mit niederem. F. Erbe.

Jordan-Lloyd, D., und Robert Henry Marriott, **Die Quellung von Proteinfasern. Teil V. Die Quellung einzelner Kollagenfaserbündel unter Belastung.** (Trans. Faraday Soc. **32**, 932, 1936.)

Nasse Kollagenfasern sind doppelt so dehnbar wie trockene, nämlich zu etwa 7 Proz. bei der Elastizitätsgrenze. Die Quellung der Fasern in wässerigen Lösungen sind reguliert durch 1. ein Donnan-Gleichgewicht (abhängig vom p_H), und 2. einen Hofmeister-Effekt der gelösten Elektrolyte. 1. führt zu einer Zunahme des freien Wassers in dem System und zu einer Verkürzung und Verdickung der Faser, die aber durch einen mechanischen Zug rasch rückgängig gemacht werden kann. 2. führt zu einer Zunahme des gebundenen Wassers und zu einer durch Zug nicht rückgängig zu machenden Verdickung der Faser ohne Verkürzung.

Zur Entfernung des osmotischen Wassers aus in Säure gequollenen Fasern sind geringere Kräfte nötig als zur Entfernung des lose gebundenen Wassers aus isoelektrisch in Wasser gequollener Gelatine. Starke Quellung in sauren Lösungen ($p_H < 1$) führt zum Zerreißen des Retikulargewebes um die Fasern, wobei weiteres Wasser gebunden wird, ohne daß sich die elastischen Eigenschaften ändern (vgl. vorst. Ref.). F. Erbe.

Jordan-Lloyd, D., **Die Beurteilung der Güte von Sohlenleder.** (J. Nat. Inst. Boot and Shoe Ind., Inc. **2**, Nr. 2, 1936.)

Zur Beurteilung von Sohlenleder dienen zwei Prüfmethoden: 1. die Messung der Abreibefestigkeit gegenüber Karborundum (Thuau-Zahl), verglichen mit derjenigen von Kupfer, dessen Thuau-Zahl gleich 100 gesetzt wird, 2. die prozentige Gewichtszunahme bei Sättigung mit Wasser durch Tränkung (Zahl des „freien Wassers"). Danach läßt sich Sohlenleder in zwei Gruppen einteilen: a) Leder mit Thuau-Zahlen über 25 und „freiem Wasser" unter 35. Es stammt meist von guten Rückenstücken der Ochsenhaut, zeigt im Mikroskop ein dichtes Gewebe kräftiger Fasern, die sich nahezu rechtwinklig kreuzen, und hat hohe Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung und Feuchtigkeit. b) Leder mit Thuau-Zahlen unter 25 und freiem Wasser über 35 (bis zu 65!). Es stammt z. B. von der Bauchhaut, zeigt im Mikroskop ein lockeres Gewebe aus zarteren Fasern, die sich unter kleinem Winkel kreuzen, und hat geringe Widerstandskraft gegen Abnutzung und Feuchtigkeit. (Mit abnehmender Dicke sinken aber auch bei der gleichen Lederart die Thuau-Zahlen und steigen die Zahlen des freien Wassers.) Leder der ersten Gruppe ist für den Verbraucher erwünscht, solches der zweiten Gruppe wird jedoch (in England) meist vom Fabrikanten bevorzugt, da es biegsamer ist und deshalb die maschinelle Verarbeitung besonders bei Massenfabrikation erleichtert. F. Erbe.

g) Kautschukchemie.

Lamel, H., **Künstlicher Kautschuk.** (Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 127, 1937.)

Geschichtlicher Überblick über die Polymerisationsarten. 1909 wurde gefunden, daß geeignet emulgiertes (also in Latex verwandeltes) Isopren von selbst polymerisiert. Daraus hergestellte Bälle sprangen schon höher als solche aus natürlichem Kautschuk. Dann folgten die Bestrebungen zur billigeren Herstellung der Ausgangsmaterialien Butadien usw.

Buna N ist so wenig quellbar in Öl, daß damit die Herstellung eines ölfesten Weichgummis möglich ist, was der Naturkautschuk nicht gestattete. Auch Dupren nimmt bei eintägigem Lagern in Schmieröl nur 19 Volumteile auf, im Gegensatz zu 205 beim Naturkautschuk. Buna N ist auch in den üblichen Kautschuk-Lösemitteln unlöslich. Dagegen ist in Buna S ein darin lösliches Produkt geschaffen.

In der Abreibbarkeit übertreffen Buna N den Naturkautschuk um 30 Proz., Dupren um 20 Proz., Buna S um 10 Proz. Geringe Abreibbarkeit wird auch beim russischen SKB-Kautschuk gerühmt. Dagegen ist die elastische Dehnung geringer und die bleibende Dehnung größer.

Beim Altern verhalten sich Buna und Dupren besser, weil sie weniger Sauerstoff aufnehmen. Buna nimmt mehr Alterungsschutzmittel auf. Buna und Dupren vertragen 100° C, wobei Naturkautschuk schon klebrig wird. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Sjostrom, O. A., **Mikroskopie der Stärkearten und ihrer Modifikationen.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 63, 1936.)

In 53 schönen Mikrophotogrammen werden wässerige Suspensionen aus Reis-, Mais-, Tapioca-, Süßkartoffel-, Weizen-, Roggen-, Sago-, Kartoffel- und Cannastärke in meist 400- (selten 900-) facher Vergrößerung dargestellt, und zwar ohne Behandlung, nach Verkleisterung, nach Vorbehandlung mit verd. Säure unterhalb der Verkleisterungstemperatur und anschließender Verkleisterung und nach Dextrinierung. In Fällen besonders geringen optischen Kontrastes wurde mit Jod gefärbt. Besonders eingehend wurde Maisstärke studiert: Die mit Säure vorbehandelten Stärkekörner sehen gegenüber den nicht vorbehandelten äußerlich wenig verändert aus, nach der Verkleisterung jedoch treten Besonderheiten zutage: Die Quellung ist geringer, die Sprödigkeit größer, so daß Strukturen um so besser sichtbar werden, je wirksamer die Vorbehandlung war, je geringer also die Viskosität des Kleisters ist; ähnlich wirkt die Vorbehandlung mit Chlor. Solche vorbehandelten Stärken sind also besonders geeignet zum Studium der Struktur. Es gelang, Suspensionen von Stärkekörnern zu erhalten, deren Mizellarstruktur völlig sichtbar war in Form von kugelig und etwa 0,3 μ groß erscheinenden in konzentrischen Reihen regelmäßig angeordneten Einheiten, die aber jedenfalls viel größer sind als die eigentlichen kristallinen Molekülaggregate. Damit werden Beobachtungen von Hanson und Katz (Z. physik. Chem., Abt. A **168**, 341, 1934) bestätigt, ebenso die alte Naegeli'sche Mizellartheorie. (Außer bei Maisstärke wurden ähnliche Beobachtungen z. B. auch bei Stärke aus süßen Kartoffeln, Roggen und Sago gemacht.) Nach Dextrinierung zeigen die Körner vor ihrer Auflösung dagegen nur eine meist stark hervortretende konzentrische Schalenstruktur; die Auflösung geschieht durch nacheinander erfolgendes Wegschwimmen der Schalen mit gleichzeitigem Auflösen der betreffenden Schale (außer bei Maisstärke besonders gut zu sehen bei Kartoffel- und Cannastärke).

Einige Besonderheiten verschiedener Stärkearten: Reisstärke hat besonders kleine (3—8 μ), Kartoffel- und noch mehr Cannastärke besonders große (> 20—60 μ) Körner. Tapiokastärke verhält sich ähnlich wie Maisstärke, ist jedoch wegen geringeren optischen Konstrastes weniger zu mikroskopischen Beobachtungen geeignet. Die Körner von Weizenstärke sind durch ihre Form auffällig, es sind dünne Linsen. Nach dem Verkleistern haben sie (ebenso wie Roggenstärke) Nierenform, womit vielleicht Besonderheiten in der technischen Anwendung zusammenhängen. Die mit Säure vorbehandelten Körner zeigen beim Verkleistern eine schalige Auflösung. Kartoffelstärkekörner liefern beim Verkleistern ringförmige Gebilde.

Einige Aufnahmen von gemahlener und von Flockenstärke (kalt verkleisternde Stärke) stützen die Theorie der „Wachstumsstruktur." F. Erbe.

Dedek, J., B. Jelinek und I. Kulcickyj, **Der Einfluß der Kationen der Stärke auf einige Eigenschaften der Kleister.** (Ann. Fermentat. **2**, 79, 1936.)

Die verwendeten Präparate wurden hergestellt durch wiederholtes Waschen von Kartoffelstärke mit n/10 Lösungen von $CaCl_2$ bzw. NaCl bzw. HCl und anschließendes Waschen mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion; danach enthielten die Präparate das jeweils verwendete Kation. Die Viskositäts-Temperatur-Kurve 2proz. Lösungen zeigte bei Na-Stärke und in identischer Weise bei Ca-Stärke nur ein Minimum beim Beginn der Verkleisterung, gefolgt von einem linearen steilen Anstieg; bei H-Stärke folgte jedoch auf das Minimum noch ein Maximum mit anschließendem steilem Abfall. Die Volumen-Temperaturkurve eines Stärkebodensatzes in überstehendem Wasser zeigte bei Ca-Stärke einen starken, bei Na-Stärke einen nur wenig geringeren, bei H-Stärke dagegen einen sehr viel geringeren Anstieg. Die Leitfähigkeits-Temperaturkurven waren bei allen drei Stärken völlig verschieden; hier war also der Einfluß der Kationen besonders groß. Physikalische Messungen an Stärke haben nach diesen Ergebnissen nur dann einen Wert, wenn Art und Menge darin enthaltener Kationen genau definiert sind.
F. Erbe.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Bicknell, J. H., **Einfluß von Titanweiß auf die Papierleimung.** (Pulp Paper Mag. Canada **37**, 688, 1936.)

Die Durchschlagszeit beim Schwimmen auf Wasser wird geprüft (nach E. Sutermeister) am Lösungsbeginn von aufgepulvertem Kaliumbichromat. Denn das von Carson angegebene Verfahren, d. h. Aufstreuung eines Gemisches von Pulverzucker, löslicher Stärke und einem wasserlöslichen Farbstoff ist zu abhängig von der Luftfeuchtigkeit.

Bei 3- und 5proz. Harzleimung beginnt das Durchschlagen bei dem mit 20 Proz. TiO_2 gefüllten Papier etwa zehnmal später als bei den mit 20 Proz. Kaolin gefüllten. R. E. Lg.

Jansen, G. V., und E. A. Smith, **Die Wirkung des Wassergehaltes auf die Menge des durch Seidefibroin adsorbierten Zinnchlorids.** (Canad. J. Res. **15**, B. 53, 1937.)

$SnCl_4$ wird nicht als solches adsorbiert, sondern in Form verschiedener Sn-Komplexe, die in der Lösung vorhanden sind. Dadurch ist die Tatsache zu erklären, daß die Beschwerung rascher bei feuchtigkeitsgesättigter als bei trockner Seide erfolgt. Zwischen 10 und 33 Proz. Wassergehalt der Seide erfolgt die Adsorption am langsamsten. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Brodersen, **Schutzabdichtung bei Betonbauten.** (Bitumen **7**, 89, 1937.)

Zur Abdichtung von feuchtem Beton sind sogenannte stabile Bitumenemulsionen nötig, d. h. solche, die nicht in Berührung mit dem Gestein sofort brechen, sondern die erst nach der allmählichen Wasserverdünnung eine zusammenhängende Schicht geben. R. E. Lg.

Brandenburger, K., **Das Schlämmverfahren bei der Aufbereitung von Kunstharzpreßmassen.** (Gelatine, Leim, Klebst. **5**, 91, 1937.)

Die Art der Einlagerung der Zellulosefasern in die Kunstharzmassen hat großen Einfluß auf die Festigkeit, die Isolierfähigkeit usw. der daraus hergestellten Preßlinge. Drei Verfahren werden benützt. Beim Trockenverfahren werden die Fasern mit dem Harz in Schmelzfluß verknetet. Das erfordert solche Gewalt, daß viele Fasern zerrissen werden. Außerdem ist die Durchtränkung der Fasern mit dem Harz ungenügend. Das hat Inhomogenitäten zur Folge, welche die Verwendung solcher Preßlinge zur Isolierung gegen Hochspannung ungeeignet macht. Günstiger ist das Naßverfahren. Hierbei ist das Harz im Sprit gelöst. Entfernung des Lösens: es erfolgt meist im Vakuum. Noch besseres leistet das Schlämmverfahren. Hierbei wird wie bei der Papierfabrikation mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet. Auf 100 Teile Wasser kommen nur 4—6 Teile Fasern und die entsprechende Menge Harz. Die Durchtränkung der Faser ist vollkommener. Die günstigere Verteilung der Faser gestattet es, Platten von 13 mm Dicke kalt zu stanzen, während das bei normalem Hartpapier nur bis zu 4 mm und im erwärmten Zustand bis zu 6 mm gelingt. R. E. Lg.

Zimmer, F., **Kunstharzlacke und Leinölproblem.** (Chemiker-Ztg. **61**, 93, 115, 1937.)

Durch Verwendung des Kunstharzes kann Leinöl fast ganz eingespart werden. Übersicht über die wichtigsten Kunstharztypen: Harnstoffharze, Chlorkautschuklacke, Vinylharze, Cumaronharze, Phenolharze, Phthalsäureharze, Kunstharzlacke. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Neudert, W., **Der Labungsvorgang in seinen vier Phasen und seine Abhängigkeit von äußeren Faktoren.** (Milchwirtschaftl. Forschg. **18**, 87, 1936.)

Ein äußerer Einfluß auf den Labungsvorgang kann an vier verschiedenen Punkten angreifen: er kann einwirken 1. auf das Labferment an sich oder auf dessen Bindung an das Kaseinogen, 2. auf die Spaltung des Kaseinogens durch das Labferment in Kasein und wasserlösliches Molkeneiweiß, 3. auf die Ausfällung des Kaseins unter Mitwirkung von Ca-Ionen und 4. auf die sich an die Kaseinspaltung anschließende proteolytische Wirkung des Labferments. Diese vier Teilvorgänge beginnen zeitlich nacheinander, greifen aber teilweise ineinander über. Sie wurden an Magermilch studiert durch Messung der Änderungen der Lichtdurchlässigkeit mit Hilfe einer Photozelle; eine Funktion dieser Änderungen wurde in Abhängigkeit von der Zeit graphisch aufgetragen. Die gewählte Methode ließ Veränderungen der Milch-Lab-Mischungen erheblich früher erkennen als das freie Auge, so daß besonders die Teilvorgänge 2 und 3 eingehender als bisher verfolgt werden konnten.

Mit fallender Labkonzentration nahm die Gerinnung einen trägeren Verlauf, die hierauf bezüglichen Befunde von E. Lenk (Biochem. Z. **178**, 111, 1926) konnten bestätigt bzw. erweitert werden. Zunehmende Temperatur, zunehmende Ca-Ionenkonzentration und abnehmendes p_H beschleunigten die Fällung. Auch Kochen bzw. Pasteurisieren der Milch beeinflußten die Form der erhaltenen Kurven. F. Erbe.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Gerth, G., und A. Baumgarten, **Die Verwendung von Filtersteinen in Flotationsapparaten.** (Chemiker-Ztg. **61**, 98, 1937.)

Die Luftverteilung bei Flotationsversuchen ist besonders günstig bei Verwendung von Filtersteinen, deren Porenweite etwa 360 μ beträgt bei etwa 50 Proz. Porenvolumen. Diese Luftverteilung mit Filtersteinen war gleich günstig in der Callow-Röhre und im Unterluftapparat der Mineral Separation. Die Mengenausbeute mit einem losen Tuch betrug in einem Versuch mit Rohmagnesit 15,9 Proz., mit dem Filterstein 58,3 Proz., wobei die Zeit von 30 auf 12 Min. fiel. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Zeiger, K., **Über Äquivalentbilder und Äquivalentwerte in der Elektrohistologie des fixierten Präparates.** (Z. wiss. Mikrosk. **53**, 279, 1936.)

Neben der kritischen Betrachtung des Äquivalentbildes fixierter und gefärbter mikroskopischer Präparate in bezug auf die elektrostatische Färbungstheorie interessiert den Kolloidchemiker, welche Bedeutung Verf. der Ermittlung elektrohistologischer Äquivalentwerte beimißt. Es gilt nämlich nicht die physiologisch doch kaum auswertbare Ladungstopographie bestimmter Zell- und Gewebeelemente nach Fixierung zu beschreiben, sondern mikromorphologisch die Ursache des Auftretens von Strukturen nach gewissen Fixierungen (Dualismus der Chromosomensubstanz) oder Fehlerquellen von Färbungsmethoden zu ermitteln und zahlreiche färbungsanalytische Untersuchungen an histologischen Objekten mit Unna's chromolytischen Methoden zu überprüfen; vor allem aber kann die kritische Ermittlung von Ladungsäquivalenten für die Erkennung physiologischer Abläufe im Bereiche der histologischen Formenwelt bedeutsam werden, wie zahlreiche Beispiele aus Ergebnissen der letzten Jahre zeigen. In gleich unvoreingenommener Weise behandelt Verf. schließlich das nur erst als Programm zu wertende p_H-Mosaik des lebenden Protoplasmas in Rücksicht auf das Ladungsmosaik und die Unsicherheiten, die heute noch einer Deutung der als IEP gewerteten Größe an biologischen Substraten entgegenstehen. —r.

Bücherbesprechungen.

Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Von Wilhelm Jost. (Band 2 der Sammlung „Die chemische Reaktion", herausgegeben von K. F. Bonhoeffer und H. Mark.) 231 Seiten mit 60 Abb. (Dresden und Leipzig 1937, Theodor Steinkopff.) Preis RM 20.—, geb. RM 21.—.

Der Verfasser dieses Buches hatte, wie er bemerkt, das zweifache Ziel, 1. einen Überblick zu schaffen über die bis jetzt beobachteten Erscheinungen, und 2. das Verständnis zu vermitteln für die theoretischen Grundlagen des Gebietes und zugleich dem Experimentator die nötigen Beziehungen zur zahlenmäßigen Auswertung seiner Versuche an die Hand zu geben. Demgemäß vereinigt das Buch mehrere Eigenschaften in so glücklicher Weise, daß ihm ein großer Leserkreis gesichert ist: Es gibt dem Fernerstehenden und Neuling eine leichtfaßliche Einführung, dem fachlich an Einzelgebieten Interessierten einen umfassenden Überblick mit reichhaltigen Schrifttumshinweisen, und schließlich demjenigen, der an der physikalischen Chemie der festen Stoffe mitarbeiten will, das theoretische Rüstzeug und eine kritische Beurteilung des bisher Erreichten.

Über den Inhalt des Buches unterrichtet ein Blick auf seine Einteilung: 1. Kapitel: Formale Behandlung der Diffusionsvorgänge, 32 Seiten; 2. Kapitel: Fehlordnungserscheinungen in Kristallen, 53 Seiten; 3. Kapitel: Elementarvorgänge bei Reaktionen fester Stoffe (A. Diffusionsvorgänge in festen Phasen, B. Grenzflächenreaktionen), 49 Seiten; 4. Kapitel: Anlaufvorgänge, 39 Seiten; 5. Kapitel: Allgemeine Reaktionen im festen Zustand, 41 Seiten.

Jeder, der an der physikochemischen Bearbeitung dieses Gebietes nicht laufend Anteil genommen hat, wird bei der Durchsicht dieses Buches erstaunt sein über die außerordentlichen Fortschritte, die in den letzten Jahren erzielt wurden, vornehmlich durch die Arbeit deutscher Forscher. Das Buch ist in dem günstigen Augenblick erschienen, wo die neue Theorie der Festkörperreaktionen reif ist, über den engen Kreis der physikochemischen Fachleute hinauszutreten und fruchtbringende Anwendung zu finden bei Anorganikern, Hüttenleuten, Metallkundlern, Silikatchemikern, Mineralogen usw. Man darf neben dem Verfasser die Herausgeber der Sammlung „Die chemische Reaktion" und den Verlag beglückwünschen, daß diese Sammlung, die schon mit den „Grundlagen der Photochemie" von Bonhoeffer und Harteck einen glänzenden Anfang hatte, eine so wertvolle Fortsetzung gefunden hat, und man darf den weiteren schon angekündigten Bänden mit großen Erwartungen entgegensehen. H. Ulich (Aachen).

The patient and the weather. Von William F. Petersen und Margaret E. Milliken. Volume IV, Part I. Organic disease. Cardio-vascular-renal disease. Including a chapter on experimental endocarditis. Von Alexander J. Nedzel. 663 Seiten mit 443 Abb. (Ann Arbor, Michigan, 1937, Edwards Brothers, Inc.) Preis $ 10.—.

Auch bei Berücksichtigung der vielen ausführlichen Krankengeschichten ist es erstaunlich, welche Stoffmenge hier wieder angesammelt ist. Wieder wendet sich Petersen gegen Virchow: Nicht auf die Einzelzelle komme es an, sondern auf den Zellverband. Viele Berührungspunkte findet er zu Bier. Viel ist die Rede von biologischen und meteorologischen Rhythmen und ihren Beziehungen. Petersen selbst wünscht es, daß der Leser selber allgemeinere Schlüsse ziehe. Sind sie kolloidchemisch eingestellt, so werden sie sich wohl hauptsächlich an die Abschnitte über Thrombose und Embolie und an die Abschnitte über die Nierenerkrankungen heranmachen. R. E. Liesegang.

The Patient and the Weather. Volume IV, Part 2: Organic Disease. Von William E. Petersen, M. D. 729 Seiten mit 380 Abbildungen. (Ann Arbor, Michigan 1937, Edwards Brothers, Inc.) Preis $ 11.—.

Außerordentlich viel weitere Angaben, diesmal über die mit der Schilddrüse zusammenhängenden Erkrankungen, über Diabetes, Tuberkulose usw., welche die Zusammenhänge der biologischen Rhythmen mit den anorganischen Rhythmen des Kosmos beweisen sollen. Alle diese Krankheiten durften oder mußten der Betrachtung unterworfen werden, da im Vorwort der Satz steht: „Wenn das Wetter Eine Krankheit beeinflußt, so muß es auch Alle Krankheiten beeinflussen."

Wenn auch von den Statistikern der Einwand zu erwarten ist, „daß die in dem umfangreichen Werk beschriebenen Fälle für eine statistische Bearbeitung noch nicht ausreichen", so wird doch das hier zusammengetragene Material sich mit den von anderer Seite zusammengetragenen verarbeiten lassen.

Wieder betont Petersen die Notwendigkeit, den menschlichen Organismus als eine Einheit zu nehmen. Diese Einheit wird — wie in Tat twam asi, d. h. dem indischen „Das (Weltall) bist du" — noch erheblich größer, weil als eine Art „Feld" die Umgebung hinzugenommen wird. Trotz Petersens Abneigung gegen die Analyse und Zuneigung zur Synthese werden andere doch auch mit kleineren Einheiten zu arbeiten versuchen, z. B. mit solchen kolloider Größenordnung. Untersuchungen über das Wesen der Wirkung des Wetters auf das Gerinnen der Milch und Ähnliches könnten einfachere Modelle für Teilvorgänge im Organismus liefern, ohne daß der Untersucher in den Verdacht zu kommen braucht, daß er eine Einheit des menschlichen Organismus leugnet.

Beobachtungen an Tieren sind in Petersens Werk nicht herangezogen worden. Wann werden sich Veterinäre und Entomologen mit den Meteorologen zu gemeinsamer Forschung vereinigen? R. E. Lg.

Die quantitative organische Mikroanalyse. Von Fritz Pregl und Dr. Hubert Roth. 4. Auflage. XIII und 328 Seiten mit 72 Abb. (Berlin 1935, Verlag Julius Springer.) Preis brosch. RM 24.—, geb. RM 26.—.

Die vierte Auflage des klassischen Lehrbuches der organischen Mikroanalyse von Pregl ist nach dessem Tode (13. Dezember 1930) von Hubert Roth vom Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg neubearbeitet und auf den gegenwärtigen Stand der mikro-analytischen Methoden ergänzt worden. Als ehemaliger Schüler Pregl's hat sich der Verfasser bemüht, diese Ergänzungen ganz im Sinne seines Lehrmeisters vorzunehmen. Es wurden nur solche Methoden aufgenommen, die bereits die Feuerprobe bestanden und sich in verschiedenen Laboratorien bewährt haben. Neben einer Reihe von neueren Erfahrungen mit den grundlegenden Bestimmungsmethoden der Elementarbestandteile werden eine Anzahl von Verfahren zur Bestimmung von Atomgruppen neu aufgeführt, denen namentlich für die Ermittelung des Aufbaues von Naturstoffen eine

große Bedeutung zukommt. Anerkennend muß festgestellt werden, daß sich der Verfasser bemüht hat, überall dort zahlenmäßige Angaben über Mengen, Geschwindigkeiten, Zeiten u. dgl. zu machen, wo diese bisher noch fehlten oder nicht genügend deutlich waren.

Die Anordnung des Stoffes ist im Vergleiche mit den früheren, von Pregl noch selbst bearbeiteten Auflagen etwas verändert worden. Zuerst werden die mikro-analytischen Waagen und die Wägetechnik behandelt, daran schließt sich die Besprechung der Bestimmung der wichtigsten Elementarbestandteile an. Ein zweiter Abschnitt befaßt sich mit der Bestimmung von Atomgruppen — „genereller" Gruppen —, die von besonderer Wichtigkeit für die Konstitutionsermittelung sind. Der dritte Abschnitt bringt die wichtigsten Methoden zur Ermittelung physikalischer Konstanten mit kleinen und kleinsten Substanzmengen, wie des Schmelz- und Siedepunktes, des Molekulargewichtes und der Drehung des polarisierten Lichtes.

Leider sind die Schilderungen der geschichtlichen Entwicklung der Mikroanalyse zum großen Teil weggelassen oder stark gekürzt worden, um den Umfang des Buches durch die Neuaufnahmen nicht wesentlich erweitern zu müssen. Auch die Angaben über die Reinigung kleiner Substanzmengen sind fortgelassen worden. Die Praxis zeigt aber gerade hier fast täglich, wie der Erfolg aller hier behandelten Methoden von der Sorgfalt und Vollständigkeit der Reinigung der Analysensubstanzen in stärkstem Maße abhängig ist. Ich halte daher für kommende Auflagen nicht nur die Wiedereinführung der Beschreibung dieser Reinigungsverfahren, sondern ihren weiteren Ausbau für erstrebenswert. M. Boëtius.

Zellwolle. Kunstspinnfasern, ihre Herstellung, Verarbeitung, Verwendung und Wirtschaft. Von Dr. Bodenbender. 2. vermehrte u. neubearb. Aufl. 680 Seiten mit 261 Abb. (Berlin-Steglitz 1937, Verlag Dr. Bodenbender.) Preis RM 18.— in Leinenband.

Es ist erfreulich, daß die 1. Aufl. dieses Buches schon in einem halben Jahr vergriffen war, denn es wird dadurch erwiesen, daß das Interesse an Zellwolle sehr groß ist. Dabei ist der Verfasser äußerst emsig bestrebt gewesen — und mit vollem Erfolg —, der geradezu fabelhaften Entwicklung der Zellwollindustrie nach allen Seiten hin gerecht zu werden. Dadurch hat sich die neue Auflage gegen die erste nicht nur von 480 auf 680 Druckseiten vermehrt, sondern es ist auch eine weitere, feinere Gliederung des Stoffes dazugekommen, wodurch das Buch einen hohen Wert erlangt hat. Besonders dankenswert sind auch die eingehenden Hinweise auf Fach- und Patentliteratur. Das Buch wird jedem, der es benützt, volle Befriedigung geben und zum unentbehrlichen Ratgeber werden. P. Krais.

Kunstseiden- und Zellwolle-Taschenbuch. 5. Auflage. (Berlin C 2 1937, Finanzverlag G. m. b. H.) Preis RM 15.—.

Dieses über 500 Seiten starke Werk stellt in seinen 12 Kapiteln [Daten aus der Geschichte — Herstellung der Kunstseiden — Zellwollherstellung und Verarbeitung — Kunstseidenveredlung — Kunstseidenverarbeitung — Fehlererscheinungen der Garne — Eigenschaften und Unterscheidung der Kunstseiden — Tabellen für Praxis und Wissenschaft — Literatur über Kunstseide und Zellwolle — Hersteller (Kunstseide, Zellwolle, Zellstoff) — Fabrikmarken — Bezugsquellen] ein äußerst praktisches und zuverlässiges Handbuch dar, das so übersichtlich angeordnet ist, daß sich ein alphabetisches Inhaltsverzeichnis erübrigt. Die Abschnitte über Herstellung sind wesentlich erweitert worden, ebenso der über Transparentfolien. Neu ist das Fabrikmarkenverzeichnis der wichtigen chemischen Fabrikate und Hilfsmittel. Ganz neu bearbeitet ist natürlich auch alles, was die Zellwolle betrifft. Eine wichtige Ergänzung bilden nahezu 70 Inseratblätter, die das ganze Gebiet betreffen. Druck und Ausstattung (zahlreiche Abbildungen) sind vorzüglich, und so kann das Buch allen Interessenten aufs wärmste empfohlen werden. P. Krais.

Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von R. Abegg (†), F. Auerbach (†) und I. Koppel. Band 4, Abteilung III, Teil 4, Lieferung 1. „Nickel und seine Verbindungen." (Leipzig 1937, S. Hirzel.) Preis brosch. RM 78.—.

Als letztes Glied der Eisenfamilie innerhalb der achten Gruppe des periodischen Systems ist im Rahmen des von Koppel herausgegebenen Abegg'schen Handbuches der anorganischen Chemie die erste 827 Seiten umfassende Lieferung über das Nickel und seine Verbindungen erschienen.

An der gewohnten und bewährten Anordnung des umfangreichen Stoffes hat sich nichts geändert. Mehr Raum als sonst im Abegg üblich wird mit Rücksicht auf die große wirtschaftliche und technische Bedeutung des Nickels den Fundstätten und Nickelmineralien, den technischen Gewinnungsverfahren, — unter welchen das Verfahren der Darstellung und Zersetzung des Nickelkarbonyls, von dem ein Sonderabschnitt handelt, hervorragt, — der mechanischen und chemischen Technologie und sogar der Entwicklung der Produktion und der Weltmarktpreise gewidmet.

In der üblichen Weise folgt auf den Beitrag „Atomgewicht" von Julius Meyer der Abschnitt „Nickelatom" von E. Rabinowitsch und das sehr ausführliche Kapitel „Nickelmetall" von W. Roman und den beiden Mitbearbeitern A. Kussmann und R. Burian. Auf die Behandlung des Vorkommens, der technischen Gewinnungs- und Bearbeitungsverfahren, unter welch letzteren die „Vernickelung" einen ihrer Bedeutung entsprechenden breiten Raum einnimmt, folgt die der physikalischen Eigenschaften des Nickels. Auch hier konnte wie beim Kobalt z. B. bei dem Chemiker nicht geläufigen Begriffen und Definitionen der Mechanik auf die ausführlichen Erläuterungen im Eisenband verwiesen werden. Die Beschreibung des elektromotorischen und elektrochemischen Verhaltens, sowie einige kürzere Abschnitte über Korrosion, über Sorption, Okklusion und Diffusion und über die katalytischen Eigenschaften des Nickels leiten über zu dem vierten Hauptabschnitt „Verbindungen des Nickels", der von A. Kurtenacker unter Mitwirkung von E. Fürstenau-Obadalek bearbeitet ist. Bis auf die Verbindungen des Nickels mit den Metalloiden der 1. bis 6. Gruppe des periodischen Systems, welche zusammen mit den Metall-Legierungen in einer späteren Lieferung beschrieben werden sollen, sind hier alle Verbindungen, darunter auf fast 80 Seiten die Amine, des überwiegend zweiwertig auftretenden Elementes behandelt. Den Abschluß bildet ein Sonderkapitel über das Nickelcarbonyl (mit einem Anhang: Nickelnitrosyl) und ein solches über die Kolloidchemie des Nickels. Während die nur in einer Dimension kolloiden Nickelspiegel und Häutchen sowie das pyro-

phore Nickel an anderer Stelle unter „Nickelmetall" geschildert werden, sind hier auf wenigen Seiten die Sole von Nickel, Nickelhydroxyd, -sulfid und einigen anderen Verbindungen beschrieben.

Die Tatsache, daß die Literaturverzeichnisse insgesamt 5000 Literaturzitate umfassen, läßt einen Rückschluß auf die Fülle von Arbeit zu, welche hier geleistet worden ist und für die man dem Herausgeber und seinen Mitarbeitern zu größtem Dank verpflichtet ist. Buchholz (Dresden).

Actualités scientifiques et industrielles. Nr. 405. **Introduction à l'étude des protéines.** Von J. Duclaux. 39 Seiten. Preis frcs. 10.—. Nr. 419. **Applications de la 8-Hydroxyquinoléine à l'analyse biologique et agricole.** Von J. Lavollay. 45 Seiten. Preis frcs. 10.—. Nr. 420. **Recherches sur le magnésium en biochimie animale.** Von J. Lavollay. 83 Seiten. Preis frcs. 15.—. Nr. 421. **Le magnésium dans les terres arables.** Von J. Lavollay. 101 Seiten. Preis frcs. 18.—. Nr. 425. **Réactions en chaines. I.** Théorie des chaines. Combustion de l'hydrogène. Von M. Prettre. 88 Seiten. Preis frcs. 18.—. Nr. 426. **Introduction à la cinétique des réactions chimiques en phase gazeuse.** Von A. Lalande. 45 Seiten. Preis frcs. 12.—. (Paris 1936, Hermann & Co., Editeurs.)

Das Heft 405 von Duclaux ist ein Teil seiner Chimie physique. Trotz der Kürze ist es ihm möglich, auf Schwierigkeiten in Konstitutionsfragen, anderseits auf die Bedeutung einzelner Proteine in den Lebewesen hinzuweisen.

Heft 419 bringt wesentliche Verbesserungen in einer Bestimmung des Magnesiums, Eisens und Kupfers.

Die Hefte 420 und 421 bringen in der Hauptsache eigene Untersuchungen von Lavollay über den Einfluß des Magnesiums auf das Wachstum der Ratte und von Pflanzen. In der Sammlung von Hermann finden sich häufiger solche Arbeiten, die gewöhnlich in Zeitschriften untergebracht werden. Hier handelt es sich um ein Gebiet, das bisher etwas zu wenig beachtet worden war.

Sehr zu begrüßen ist die Zusammenfassung über die Kettenreaktionen, mit denen Heft 425 beginnt. Denn diese verhältnismäßig neuen Vorstellungen haben bereits große Bedeutung in der Chemie erlangt.

Kettenreaktionen werden auch gestreift in Heft 426. Für diesen Teil der Reaktion im homogenen Medium fehlte bisher eine kürzere Zusammenfassung, in der nicht die eigene Meinung vorherrscht.

R. E. Liesegang.

Z. V. D. I.-Beiheft „Verfahrenstechnik" 1937. Nr. 3 und 4. Je 32 Seiten. (Berlin 1937, VDI-Verlag.) Preis je RM 2.75.

Zu Heft 3 hat das Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Dahlem drei wichtige Beiträge geliefert. A. Winkel betont, daß man bei der Staubbekämpfung wissen sollte, wie die Gaskolloide entstehen. Er bringt eine Reihe von Beispielen über die Kondensation aus dem Gaszustand und über den Ablauf der Zusammenlagerungen. — D. Beischer zeigt, wie Aerosole durch Anlagerung oder Abstoßung eines Elektrons oder durch Anlagerung von Gasionen aufgeladen werden können, wie hoch die Ladung eines Einzelteilchens getrieben werden kann und welche Eigenschaften hoch unipolar aufgeladene Aerosole zeigen. — Einen Vergleich der Oberflächenvermessung durch Elektronenbeugung mit anderen Verfahren gibt Th. Schoon.

Für die Kolloidtechnik sind sonst noch bedeutsam: W. Gründer, „Sicherung der Kornfeinheit bei der Herstellung von Flotationsgut", R. Heinze, „Das Benzorbon-Verfahren. Abscheidung dampfförmiger Kohlenwasserstoffe aus Gasen durch Adsorption mit aktiver Kohle" und W. Fritz, „Film- und Tröpfchenkondensation von Wasserdampf". Es ist dabei überraschend, wie spät erst auf die Tröpfchenkondensation geachtet worden ist. R. E. Lg.

Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma. Von Prof. Dr. W. J. Schmidt. (Protoplasma-Monographien Bd. 11.) XI u. 388 Seiten mit 89 Abbildungen. (Berlin 1937, Gebr. Borntraeger.) Preis geb. RM 24.—.

Neben der Dunkelfeldbeobachtung, der Untersuchung der Quellungs- und Kohäsionsverhältnisse und der röntgenographischen Analyse ist für unser Wissen vom submikroskopischen Aufbau von Zellen und Geweben besonders die Polarisationsmikroskopie wichtig, mit der sich die vorliegende Monographie — teilweise unter Vergleich mit den nach den anderen Verfahren erarbeiteten Ergebnissen — befaßt. Es sind also auch Aufgaben des Kolloidchemikers, die hier unter Beschränkung auf Kern, Zytoplasma und dessen dauernde und im allgemeinen irreversiblen Differenzierungen (Neurofibrillen) verfolgt werden; die alloplasmatischen, chemisch verschiedenen Bildungen (Sekrete, Exkrete, Kutikularsubstanzen, pflanzliche Zellwände), über deren optische Anisotropie sonst vieles bekannt ist, bleiben also gleichfalls ausgeschlossen. Es ist nicht nur für den Protoplasmatiker, an den sich das Buch zuerst wendet, sondern auch für den Kolloidchemiker von besonderem Reiz, die so reichen Befunde an dem der Analyse so schwer zugängigen Material der verschiedenartigen tierischen und pflanzlichen Kerne, der Chloroplasten und Mitochondrien, aber auch der Myofibrillen der Muskeln, der Cilien und der Spermienschwanzfäden, endlich der Neurofibrillen, des Nervenmarks und der Sehzellen so übersichtlich gesammelt und kritisch besprochen zu finden, zumal in dem Verf. ein auf dem Gebiet so erfahrener und durch seine eigenen Arbeiten geschickter Führer zu dem Leser spricht. Die vielen phänomenologischen Daten werden an zahlreichen wohlgelungenen Aufnahmen (darunter vielen Originalen, zum Teil vom lebenden Objekt) anschaulich erläutert, und weniger mit der polarisationsoptischen Untersuchung vertraute Leser werden in einem einleitenden Kapitel in das Wesen der Doppelbrechung besonders von Kolloiden eingeführt. So bildet das Buch für den Protoplasmatiker einen neuen Anreiz, über die deskriptive Untersuchung seiner mikroskopischen Präparate hinaus zu polarisationsoptischer Analyse des submikroskopischen Aufbaues fortzuschreiten, wobei freilich die genügende Beherrschung der Grundlagen der Polarisationsoptik die Voraussetzung bleibt. Es fehlt an Raum, auf feinbauanalytische Einzelheiten hinzuweisen; die in besonders großer Zahl aus der letzten Zeit verarbeiteten Abhandlungen sind aber ein schönes Zeichen für synthetische Ziele auf dem biologisch-kolloidchemischen Grenzgebiete.

Hans Pfeiffer (Bremen).